Über optisch aktive Kohlenwasserstoffe aus Citronellal.

(Ein Beitrag zur Konstitutionsbestimmung auf optischem Wege.)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Alphons Otto Jaeger
St. Ingbert (Rheinpfalz).

Druck von Robert Noske, Borna-Leipzig
Großbetrieb für Dissertationsdruck
1914.

Z XIX

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 7. Juli 1913.

Prof. Dr. E. Hoffmann-Krayer,
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0007

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. **Dr. Hans Rupe,**

für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die gütige Unterstützung und die bewährten Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit bildet einen neuen Beitrag zu der langen Reihe von Untersuchungen, welche Rupe mit seinen Schülern[1]) im Laufe der letzten Jahre über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen ausführte.

In dieser Arbeit wurde eine zusammenhängende Reihe optisch aktiver Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche nur ein asymetrisches Kohlenstoffatom enthielten. Der Hauptzweck war, die Struktur dieser Kohlenwasserstoffe mit den Hilfsmitteln auf chemischem und optischem Wege möglichst genau festzustellen: chemisch durch oxydativen Abbau mittels Kaliumpermanganat und Ozon, physikalisch durch Bestimmung der Refraktion und der Polarisation.

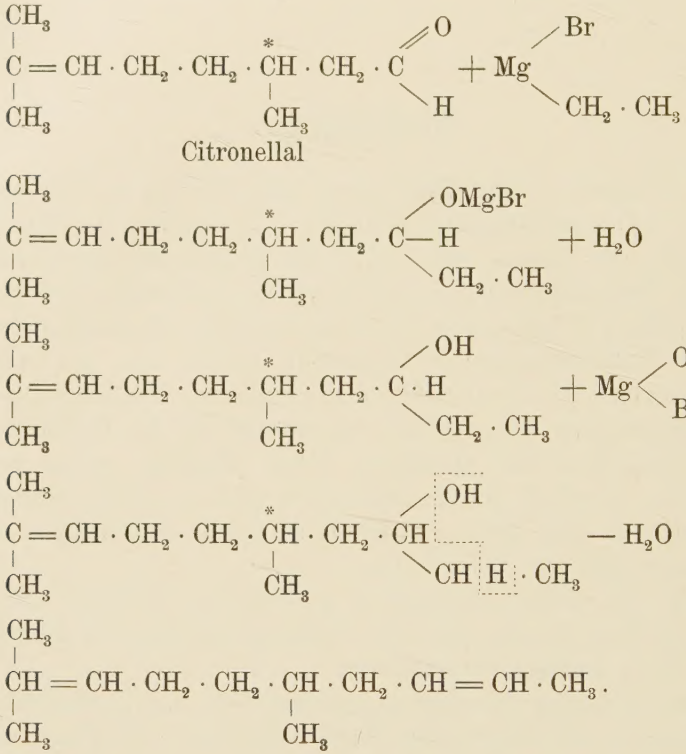
Die mit diesen Hilfsmitteln gewonnenen Resultate gaben über die Konstitution und das Drehungsvermögen der Kohlenwasserstoffe genügend Aufschlüsse.

Die bisherigen Untersuchungen dieser Art, die im chemischen Laboratorium der Universität Basel, organische Abteilung, entstanden, wurden durchweg am Menthylester vorgenommen. Da das Menthol jedoch drei asymetrische Kohlenstoffatome besitzt, konnten vielleicht Unklarheiten in die Resultate gekommen sein. Es schien daher sehr wünschenswert, die Betrachtungen an Kohlenwasserstoffen mit einem asymetrischen Kohlenstoffatom anzustellen. Als Ausgangsmaterial diente hierzu das leicht zugängliche von Schimmel & Co. bezogene Citronellal.

Durch Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyle auf Citronellal gelangte man zu sekundären Karbinolen, aus denen durch Wasserabspaltung Kohlenwasserstoffe mit einem asymetrischen

[1]) H. Rupe, Ann. der Chemie 327, 157; 369, 311; 373, 121; 395, 87.

Kohlenstoffatom entstanden. Ein Beispiel, in welchem das asymetrische Kohlenstoffatom durch einen Stern (*) angezeigt ist, möge diese Vorgänge veranschaulichen:



Citronellal

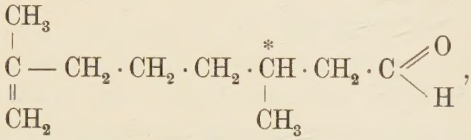
Je nach der Verschiedenheit der eingeführten Alkylgruppen entstanden somit ungesättigte Kohlenwasserstoffe, in welchen eine oder mehrere neue doppelte Bindungen in nähere oder weitere Entfernung vom asymetrischen Kohlenstoffatom untersucht werden konnten, deren Einfluß in erster Linie auf das Drehungsvermögen maßgebend war. Die im Citronellal enthaltene doppelte Bindung in Δ_2 ist sozusagen wirkungslos, wie Rupe mit seinen Schülern[2]) in früheren Arbeiten nachgewiesen hat, da sie zu weit vom asymetrischen Kohlenstoffatom entfernt ist.

---

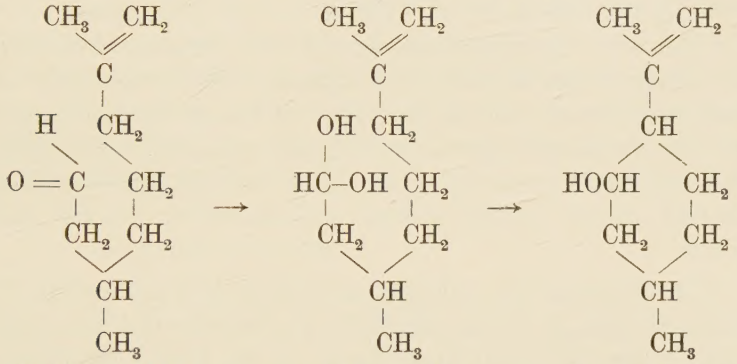
[2]) l. c.

Über die Konstitution des Citronellals sind noch folgende Erklärungen hinzuzufügen, die in dieser Arbeit nicht mehr ausdrücklich betont werden.

Tiemann und Schmidt[3]) kamen nämlich zu der Ansicht, daß dem Citronellaldehyd nachstehende Strukturformel zukomme,

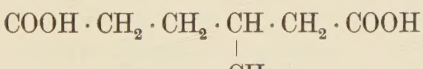
I. 

weil sie bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid das α-Isopulegol erhielten.

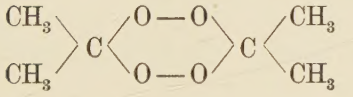


Citronellal — intermediär — Isopulegol

Später bei der Oxydation des Citronellals mit Ozon erhielten Harries und Himmelmann[4]) neben β-Methyladipinsäure auch reichliche Mengen von Acetonsuperoxyd,



β-Methyladipinsäure,

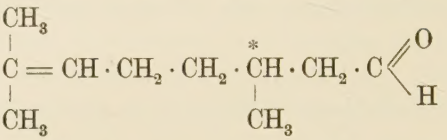


Acetonsuperoxyd,

---

[3]) Ber. 30, 22; 32; 3257.
[4]) Ber. 41; 2187.

so daß daraufhin auch folgende Konstitution

II. 

angenommen werden mußte.

Nach den Untersuchungen in dieser Arbeit ist es zweifellos, daß das käufliche Citronellal ein Gemisch beider Isomere vorstellt; denn man erhielt einerseits bei der Oxydation mit Ozon eine reichliche Menge Acetonsuperoxyd, andererseits Abbauprodukte mit einer CH_3CO-Gruppe, welche nur aus Formel I entstanden sein konnten.

Für den Hauptzweck dieser Untersuchungen, nämlich die Feststellung des polarimetrischen Verhaltens der hier beschriebenen Kohlenwasserstoffe, waren diese Fragen von nebensächlicher Bedeutung, da diese doppelte Bindung zu weit vom asymetrischen Kohlenstoffatom entfernt liegt, so daß sie auf die optischen Eigenschaften dieser Körper keinen nennenswerten Einfluß mehr ausübt.

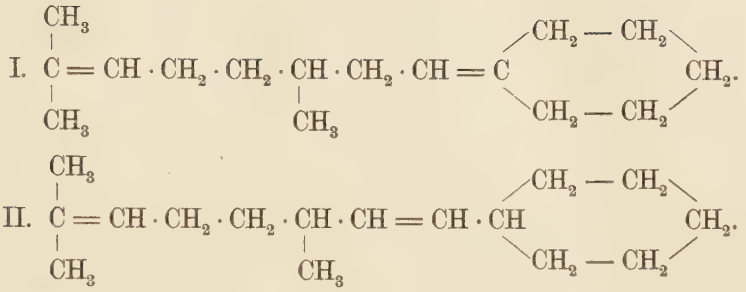
Das Interesse der Arbeit konzentrierte sich nun darauf, nach obigem Schema analog konstituierte aliphatische und aromatische Reste in das Citronellal einzuführen, um den Einfluß der Gruppen $-CH_3$ und $-C_6H_5$ in verschiedenen Entfernungsstufen vom asymetrischen Kohlenstoffatom kombiniert mit der doppelten Bindung vergleichen zu können.

Von einer Hydrierung dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurde abgesehen, da der Einfluß einer solchen durch unsere Schule[5]) genügend festgelegt wurde.

Was die Bestimmung der Konstitution der dargestellten ungesättigten Kohlenwasserstoffe betrifft, ergab sich sogleich eine Schwierigkeit, indem die doppelte Bindung gelegentlich verschiedene Lagen einnehmen konnte. Ein Beispiel macht dies am besten klar:

---

[5]) l. c.



Überdies wurde von Rupe und seinen Schülern Lotz, Splittgerber und Pfeiffer[6]) in zwei Arbeiten nachgewiesen, daß beim Abspalten von Halogenwasserstoff aus den Bromiden der Kohlenwasserstoffe mit Pyridin die doppelte Bindung verschoben werden kann. Es galt darum hauptsächlich, die Lage der doppelten Bindung festzustellen, was in den meisten Fällen durch Abbau mit Ozon erreicht werden konnte. Bei einzelnen Körpern genügte auch die optische Methode der Refraktion und Polarisation.

---

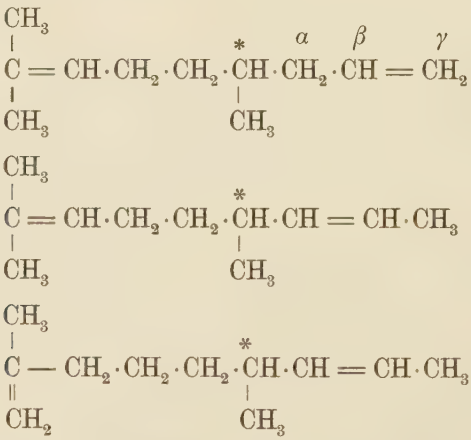
[6]) Ber. 40 [2] 2813; 36 [3] 2796.

Theoretischer Teil.

Konstitutionsbestimmung durch oxydativen Abbau mit Ozon.

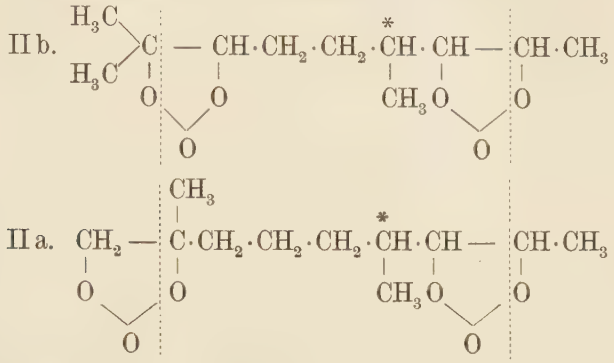
1. 2,6-Dimethyl-2,7(8)-nonadïen.

Bei dem 2,6-Dimethyl-2,7(8)-nonadïen fiel im Vergleich zu den nachher noch zu besprechenden homologen Kohlenwasserstoffen die ungewöhnlich hohe optische Drehung auf, die ihre Erklärung in der Lage der doppelten Bindung finden mußte. Die Aufstellung der Strukturformel läßt nämlich zwei Möglichkeiten zu:



Die starke Drehung läßt sich nun leicht theoretisch erklären, wenn man dem Kohlenwasserstoff die Formel II als Konstitution zugrunde legt. Befindet sich nämlich die Doppelbindung in der α-, β-Stellung, so ist sie darin auf das asymetrische Kohlenstoffatom am wirksamsten. In der Tat wird diese Er-

klärung durch den oxydativen Abbau gestützt. Es konnten bei der Aufspaltung mit Ozon nach Formel IIb und IIa:



zwei Säuren erhalten werden:

1. α-Methylglutarsäure

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot COOH;$$

2. α-Methyl-δ-acetylvalerionsäure

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot COOH,$$

welch letztere durch ihr Semicarbazon isoliert wurde.

Diese Resultate lassen fast eindeutig die Formell II zu. Die polarimetrische und chemische Bestimmung ergänzen sich hier vollständig.

Die α-Methylglutarsäure war jedoch nicht ganz rein (s. prakt. Teil), sie enthielt Spuren von β-Methyladipinsäure. Darnach ist ein sehr kleiner Teil der Doppelbindung in die β-, γ-Stellung getreten, so daß für diesen Teil die Formulierung I zu gelten hat.

2. 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen.

An diesem Körper wurden besonders viel Versuche mit der Oxydation durch Kaliumpermanganat vorgenommen. Da aber deren Erfolge zu wenig befriedigten, ging man zu der vorteilhafteren Methode der Ozonaufspaltung über. Man erhielt dabei zwei Säuren:

1. β-Methyl-ε-acetylcapronsäure

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

die in Form ihres schön kristallisierenden Semicarbazons isoliert werden konnte, und

2. β-Methyladipinsäure

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Andere Körper konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die beiden erhaltenen Säuren sprechen nur für eine Lage der doppelten Bindung. Dem Kohlenwasserstoff kommt somit folgende Konstitution zu:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_3. \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3 \qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

3. 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen.

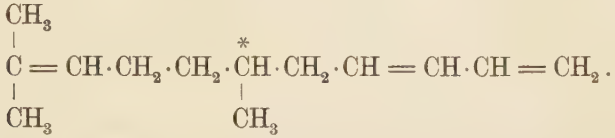
Hier wurde von einer Konstitutionsbestimmung auf chemischem Wege abgesehen, da die optische Drehung dieses Körpers vollkommen mit der des 2,6-Dimethyl-2,8-decadïens übereinstimmt. Diese Tatsache läßt wohl den Schluß zu, daß die Doppelbindung ebenfalls in der β-, γ-Stellung zum asymetrischen Kohlenstoffatom sicher anzunehmen ist. Der Struktur des Körpers entspricht sonach folgende Formulierung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3. \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3 \qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

4. 2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatrïen.

Besonderes Interesse beanspruchte dieser Körper, weil die Möglichkeit vorlag, daß die im Allylrest schon vorhandene doppelte Bindung mit der durch Wasserabspaltung aus dem Karbinol erhaltenen in Konjugation getreten sein konnte. Diese

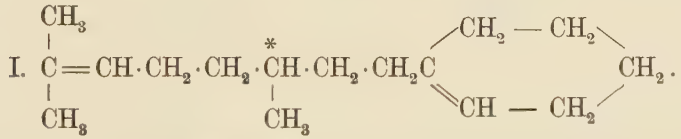
Annahme würde dem 2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatriën nachstehende Strukturformel erteilen:



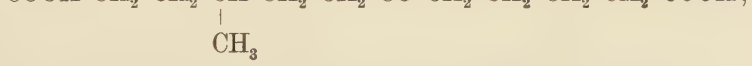
Optisch hätte man diese Konstitution des Kohlenwasserstoffes bestimmen können, da nach Brühl[1]) für eine konjugierte Doppelbindung eine starke Exaltation des Brechungsvermögens zu erwarten gewesen wäre. Wie weiter unten gezeigt werden soll, entsprechen auch die gefundenen Werte vollkommen der hier aufgestellten Formulierung, so daß von einer weiteren Konstitutionsbestimmung durch oxydativen Abbau mit Ozon Abstand genommen werden konnte.

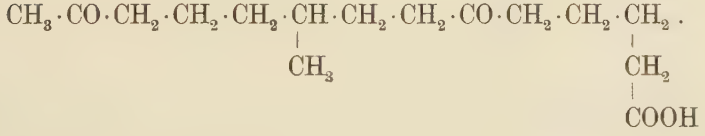
5. 2,6-Dimethyl-2,8,(7)-octadïen-8-cyclohexan.

Die Feststellung der Konstitution dieses Körpers war nur durch oxydativen Abbau zu erreichen, da für die doppelte Bindung drei verschiedene Lagen angenommen werden konnten, und die optischen Werte darüber nicht genügend Aufschluß gaben. Folgendes Schema bringt die drei möglichen Strukturformeln und ihre Abbauprodukte zum Ausdruck:

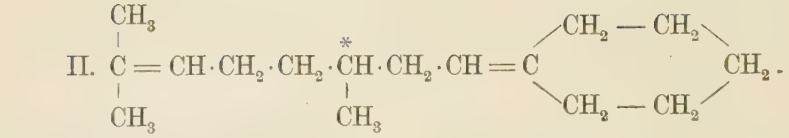


Dieser Formulierung würden folgende Abbauprodukte entsprechen:

a) 

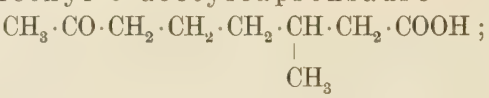
b) 

[1]) Ber. 40, 878 und 1153.

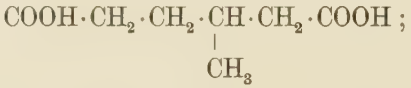


Aus II müßten entstehen:

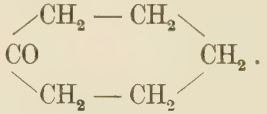
a) β-Methyl-ε-acetylcapronsäure

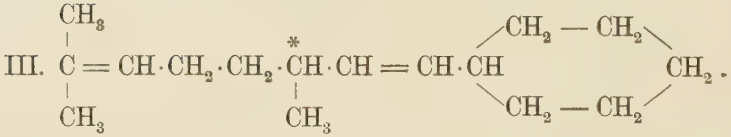


b) β-Methyladipinsäure



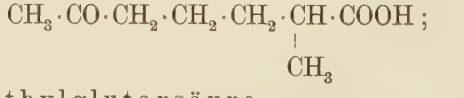
c) Cyclohexanon



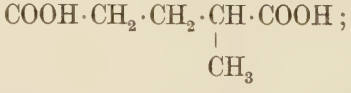


Der Auffassung III würden entsprechen:

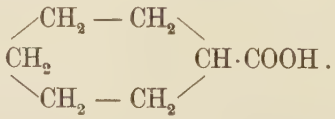
a) α-Methyl-δ-acetylvaleriansäure



b) α-Methylglutarsäure



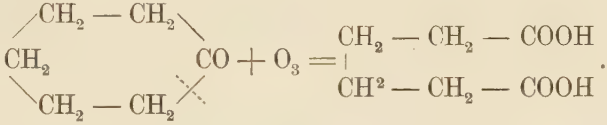
c) Hexahydrobenzoesäure



Der Abbau des 2,6-Dimethyl-2(7)-8octadïen-8-cyclohexans lieferte interessante Resultate. Es entstanden nämlich zwei Körper, und zwar erhielt man:

Adipinsäure in vollständig reinem Zustande und Hexahydrobenzoesäure, die durch ihr Kalziumsalz isoliert wurde.

Die Erklärung der Entstehung der Adipinsäure war anfangs mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da sie nach den oben angegebenen drei Strukturformeln nicht erwartet wurde. Es konnte jedoch eine glückliche Lösung gefunden werden in der Annahme, daß das nach Formulierung II mögliche Cyclohexanon weiter zu Adipinsäure oxydiert wurde. Da aber in der Literatur keine Angaben über Ozonaufspaltung am Cyclohexanon aufzufinden waren, und eine solche Möglichkeit nicht als sicher angenommen werden konnte, zumal nach Harries[2]) das Ozon vorzugsweise auf eine vorhandene Äthylenbindung addierend einwirkt, wurde ein solcher Versuch mit Cyclohexanon ausgeführt. In der Tat resultierte auch Adipinsäure in sehr guter Ausbeute.



Darnach ist die Konstitutionsformel II für diesen Kohlenwasserstoff festgestellt. Bei dem chemischen Vorgang der Ozonaufspaltung hatte sich intermediär Cyclohexanon gebildet, das sofort zu Adipinsäure weiter oxydiert wurde.

Neben dieser Strukturformel II muß jedoch entsprechend der Bildung der Hexahydrobenzoesäure noch eine zweite Konstitution zu Recht bestehen. Aus dem Vorhergehenden ist nun leicht ersichtlich, daß für die Hexahydrobenzoesäure als Abbauprodukt dem Kohlenwasserstoff auch die Formulierung III zukommt.

Es ist etwas verwunderlich, daß sowohl nach der Formulierung II nicht β-Methyladipinsäure oder die ihr entsprechende Acetylsäure als auch nach der Formulierung III nicht α-Methylglutarsäure oder die ihr entsprechende Acetylsäure bei der Ozonbehandlung isoliert werden konnte. Diese Säuren oder vielmehr

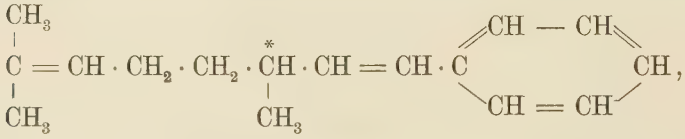
[2]) Annalen 343, 318 (1905); 374, 288.

ihre entsprechenden Ozonide müssen sekundären Reaktionen unterworfen gewesen sein, wodurch eine weitere Charakterisierung unmöglich gemacht wurde.

6. 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol.

Bei diesem schon von Klages und Sautter[1]) dargestellten und untersuchten Körper fiel gegenüber seinen Homologen die außerordentlich hohe optische Drehung auf. Es interessierte deshalb, ob diese Daten richtig seien. Die Wiederholung des Versuches ergab, daß Klages und Sautter die Bildung eines zweiten Körpers übersehen hatten, wie im praktischen Teil näher erläutert ist.

Der erste Körper stellte den gesuchten Kohlenwasserstoff dar,



für den nur eine Formel möglich ist, da die doppelte Bindung nicht weiter nach dem Phenylrest verschiebbar war, und bei größerer Nähe am asymetrischen Kohlenstoffatom dasselbe seine Asymetrie und Aktivierung verloren hätte. Dieser Auffassung widersprach aber sowohl die außerordentlich hohe Drehung als auch die Refraktionsbestimmung (siehe opt. Best.). Zur Konstitution reichte somit die optische Bestimmung vollständig aus.

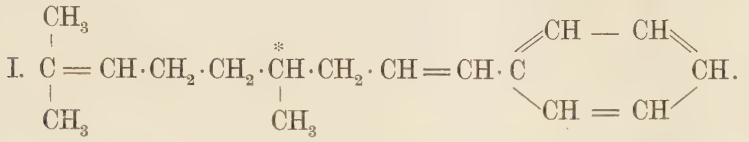
Der zweite Körper war ein zyklischer Kohlenwasserstoff, welcher mit dem von Klages und Sautter durch Wasserabspaltung aus dem Karbinol mittels Oxalsäure erhaltenen identisch sein kann, aber diesen Forschern nur in unreinem Zustande vorgelegen haben muß. Für die Konstitution desselben waren drei Formulierungen, zwei mit und eine ohne Konjugation, möglich, welche man durch die Bestimmung der Molekularrefraktion festzustellen versuchte (siehe opt. Best.).

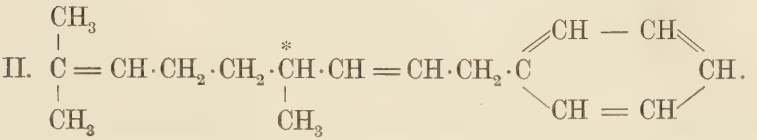
---

[1]) Ber. 39, II, 1939.

7. 2,6-Dimethyl-2,8-nonadïen-9-benzol.

Für diesen Körper aus Citronellal und Benzylmagnesiumbromid kamen folgende Formulierungen in Betracht:

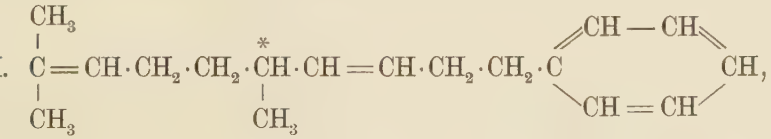


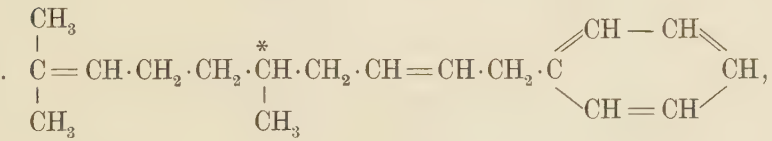


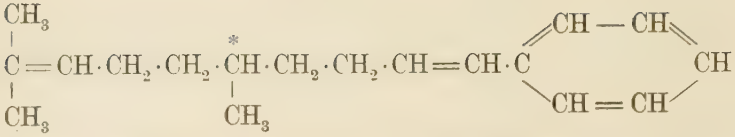
Die Konstitution von I. hätte eine Konjugation enthalten, die sich optisch durch Polarisation und Refraktion hätte festlegen lassen müssen, zumal genügend Vergleichsmaterial für die Bestimmung durch die ähnlich konstituierten Styrolderivate aufzufinden war, (siehe opt. Teil), während Formulierung II., da sie keiner konjugierten Doppelbindung entsprechen würde, normale optische Daten liefern müßte. Es konnte daher von einer Ozonisation dieses sehr schwer zugänglichen Körpers abgesehen werden (siehe praktischer Teil.).

8. 2,6-Dimethyl-2,8(9)-decadïen-10-benzol.

Da die optische Drehung dieses Körpers gut mit der bei 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen und der bei 2,6-Dimethyl-2,8-octadïen-8-zyclohexan gefundenen übereinstimmt, und die Refraktionsbestimmung für eine möglicherweise vorhandene Konjugation genügend Aufschluß geben konnte, wurde für die Feststellung einer der drei Formulierungen:





III. 

von einer oxydativen Aufspaltung Abstand genommen (siehe opt. Teil).

Optische Bestimmungen.

Bestimmung des Brechungsvermögens.

Die refraktometrischen Messungen wurden mit einem Pulfrichschen Refraktometer bei 20° unternommen, und zwar wurden die rote Wasserstofflinie (H_α), die blaue (H_β) und die violette (H_γ) des gleichen Spektrums, sowie die Natriumlinie (D) bestimmt.

Als Lichtquelle zur Messung der Brechungsexponenten der drei Wasserstofflinien benutzte man eine mit Wasserstoff gefüllte Geißlersche Röhre, die mit dem Sekundärstrom eines Induktoriums von 6 ccm Funkenlänge und 12 Volt Primärspannung gespeist wurde. Mit Hilfe eines Diaphragmas ließen sich die nicht gewünschten Teile des Lichtbogens, dessen Stärke übrigens durch einen in die Primärleitung eingeschalteten Widerstand leicht regulierbar war, abblenden.

Die systematischen Untersuchungen der Molekularrefraktion und Dispersion von Brühl,[1]) sowie von Auvers und Eisenlohr,[2]) haben nämlich interessante Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen Brechungsvermögen und Konstitution gegeben. Als „Molekulardispersion“ wählte man die Differenz der Molekularrefraktionen für die Wasserstofflinien H_γ, H_β und H_α und stellte sie in den Tabellen durch den Ausdruck $M_{\beta-\alpha}$ und $M_{\gamma-\alpha}$ fest.

Die Erhöhung der Refraktions- und Dispersionswerte gegenüber den berechneten bezeichnete man als «Exaltation», die durch den Buchstaben ME versinnbildlicht wurde und die nach der quantitativen Seite hin zur Erörterung von Konstitutionsfragen von großem Interesse war.

---

[1]) Ber. 40, 878 und 1153.

[2]) J. pr. Chemie (2) 82, 65 und 84.

Da jedoch die Exaltationen mit steigendem Molekül wachsen, wodurch ein direkter Vergleich der Höhe der Exaltationen von Körpern mit verschiedenem Molekulargewicht nicht möglich wurde, war es erforderlich, sich vom Molekulargewicht freizumachen, was am besten in der Weise geschah, daß die Exaltationen durch das Molekulargewicht geteilt und mit 100 multipliziert wurden. Die so gewonnenen direkt vergleichbaren Werte nannte man die „spezifische Exaltation“ und gab ihr das Zeichen ΣE. Die Exaltationen der Dispersionen drückte man in Prozenten des theoretischen Wertes aus.[3])

Sämtliche Brechungsexponenten wurden unmittelbar nach der Herstellung und Rektifikation der Körper bestimmt.

Vom 2,6 Dimethyl-2,7(8) nonadïen und 2,6 Dimethyl-2,8-decadïen wurden keine Refraktionen genommen, da die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe durch oxydativen Abbau ermittelt war, und das Brechungsvermögen kein Interesse hatte.

Jedoch mußte die Refraktionsbestimmung des 2,6 Dimethyl-2, 8, 10 undecatrïens von größerer Wichtigkeit sein wegen der hier zu erwartenden Konjugation. Man hoffte, dessen Konstitution auf optischem Wege vollständig bestimmen zu können. Um Anhaltpunkte dafür zu erhalten, wurde die Refraktion seines mehr gesättigten Körpers des 2,6 Dimethyl-2,8 undecadïens untersucht.

9. 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen.

Die Dispersionswerte stimmen hier für einen Körper mit zwei doppelten Bindungen, die nicht konjugiert sind. Den Daten aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die molekularen Exaltationen:

$ME_\alpha = 0{,}57$; $ME_D = 0{,}58$; $ME_\beta = 0{,}60$; $ME_\gamma = 0{,}65$;

ziemlich groß sind, während dagegen die spezifischen Exaltationen:

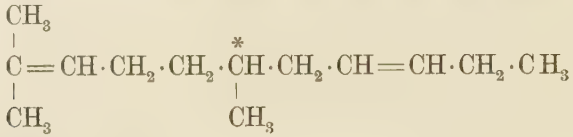
$\Sigma E_\alpha = 0{,}24$; $\Sigma E_D = 0{,}25$; $\Sigma E_\beta = 0{,}26$; $\Sigma E_\gamma = 0{,}28$;

unbedeutende Werte haben. Die Dispersionsprozente betragen für:

$$M_{\beta-\alpha} = +3\,\%,$$
$$M_{\gamma-\alpha} = +4\,\%.$$

[3]) Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch 1911.

Sie sind also sehr klein, so daß nach Analogie früherer Untersuchungen das 2,6 Dimethyl-2,8 undecadïen als optisch normal anzusehen ist, da die ermittelten Werte für die Molekularrefraktion- und -dispersion innerhalb der Fehlergrenzen mit der aus den Atomrefraktionen für das Molekül berechneten Summe übereinstimmen. Hiernach kann diesem Körper ohne weiteres die auch seiner Synthese nach wahrscheinliche Form:



zugeschrieben werden.

Im Gegensatz zu diesem optischen Verhalten steht das

10. 2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatrïen.

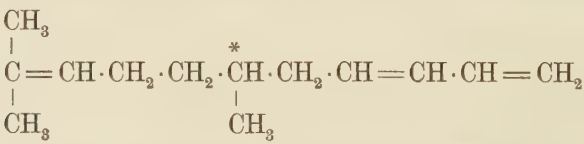
Hier ist die molekulare Exaltation für:

$ME_D = 1{,}57$; $ME_\alpha = 1{,}53$; $ME_\beta = 1{,}78$; $ME_\gamma = 1{,}98$;

ungefähr dreimal größer, und die spezifische Exaltation für:

$\Sigma E_D = 0{,}88$; $\Sigma E_\alpha = 0{,}85$; $\Sigma E_\beta = 0{,}99$; $\Sigma E_\gamma = 1{,}11$;

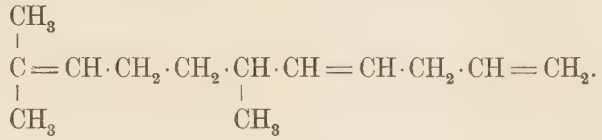
erreicht fast den vierfachen Wert gegenüber dem vorher besprochenen Körper. Ebenso sind hier die Dispersionsprozente 6—7 mal höher, so daß es außer Zweifel steht, daß der größte Teil dieses Körpers ein Paar konjugierter Doppelbindungen aufweist. Dem entsprechend ist für das 2,6 Dimethyl-2,8,10 undecatrïen folgende Formulierung als bestimmt anzunehmen:



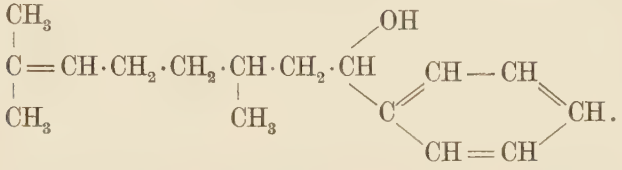
Dieser Strukturformel entspricht auch die sehr bedeutende optische Drehung, worüber später noch berichtet wird.

Immerhin muß bemerkt werden, daß die Exaltation für ein vollständig konjugiertes System nicht beträchtlich genug ist. Aus diesem Grunde ist anzunehmen, daß in einem kleinen Betrag

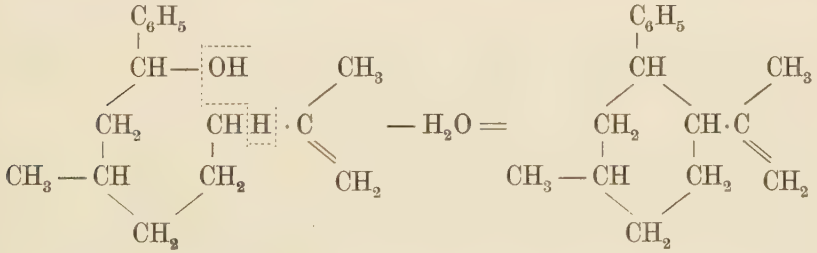
die doppelte Bindung nach dem asymetrischen Kohlenstoffatom verlegt wurde, wodurch ein unkonjugierter Körper entstand, dem nachstehende Formulierung zu geben war:



11. Zyklischer Kohlenwasserstoff aus 2,6-Dimethyl-2-octen-8-ol-8-benzol.



Klages und Sautter[3]) haben diesen zyklischen Körper durch direkte Abspaltung von Wasser aus dem Karbinol mittels Oxalsäure erhalten und gaben ihm der Darstellung entsprechend folgende Formel:



Es ist zweifellos, daß der zyklische Kohlenwasserstoff in dieser Arbeit in bedeutend reinerer Form vorlag infolge der hier mit großem Erfolg angewendeten Methode der Überführung des Karbinols in das Bromid und nachher erfolgter Bromwasserstoffabspaltung mit Hilfe von Natriumalkoholat.

Auf Grund der Refraktion, die auf einen Körper mit vier Doppelbindungen stimmte, folgerte Klages und Sautter die

[3]) Ber. 39, II, 1939.

schon angegebene Konstitution des zyklischen Kohlenwasserstoffes. Jedoch mußte diese Formel verlassen werden, da die Refraktion, entgegen den Daten von Klages und Sautter, für alle vier Lichtarten eine nicht unbedeutende molekulare Exaltation (für 4 F):

$$ME_D = 1{,}29;\ ME_\alpha = 1{,}14;\ ME_\beta = 1{,}37;\ ME_\gamma = 1{,}50$$

und spezifische Exaltation:

$$\Sigma E_D = 0{,}60;\ \Sigma E_\alpha = 0{,}53;\ \Sigma E_\beta = 0{,}64;\ \Sigma E_\gamma = 0{,}70$$

zeigte. Auch waren die Dispersionen von 16 % für $M_{\beta-\alpha}$ und von 15,8 % für $M_{\gamma-\alpha}$ weit größer als für einen Körper mit nicht konjugierter Doppelbindung.

Diese Werte genügten jedoch auch nicht für eine ausgesprochene Konjugation, vielmehr konnte der Konstitution dieses Körpers eine gestörte Konjugation zugrunde gelegt werden. Darunter verstehen Auvers und Eisenlohr[4]) Fälle, bei welchen:

1. eines oder beide der zentralen Kohlenstoffatome mit Seitenketten besetzt sind, z. B.

$$-C=C-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}=C-$$

2. an dem zur Konjugation gehörigen seitlichen Kohlenstoffatom sich Seitenketten befinden, z. B.

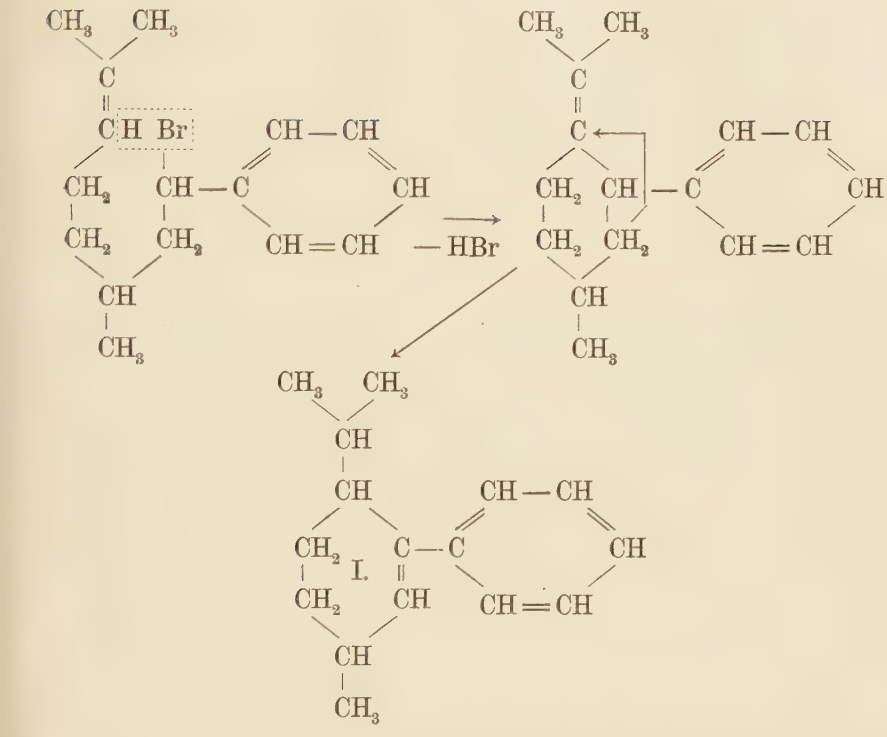
$$-C=C-C=\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}-C-$$

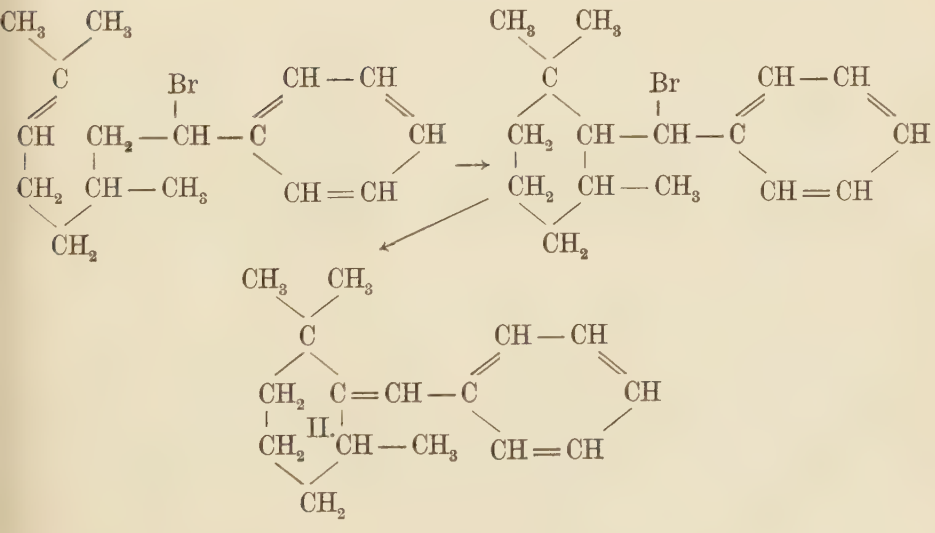
R kann sowohl ein alifatischer, aromatischer Rest oder der Teil eines Ringes sein.

Dieser Überlegung gemäß läßt sich nun folgende Reaktionsgleichung und Umlagerung aufstellen:

---

[4]) J. pr. Chemie (2) 82, 65 u. 84.


— HBr
I.

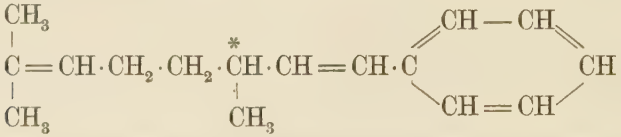

II.

In der Formel I wie auch in II ist in der Tat eine gestörte Konjugation vorhanden.

Es wäre doch interessant, diesen Körper in größerer Menge darzustellen, um durch oxydativen Abbau diese Konstitutionsformeln nachprüfen zu können.

12. 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens des 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzols war leider nur für die gelbe D-Linie ausführbar, da bei der Untersuchung der Wasserstofflinien sich der seltene Fall ergab, daß diese übereinanderlagen, sich daher gegenseitig vollständig verdeckten. Es konnte deshalb nur eine dunkelblau schwarze Bande beobachtet werden, während die in der Formel:



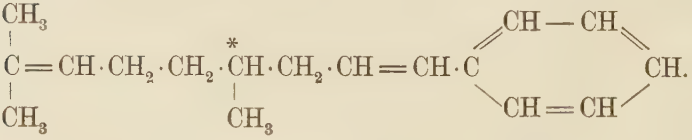
enthaltene Konjugation in der Nähe des asymetrischen Kohlenstoffatoms der für die D-Linie beobachteten Erhöhung der Exaltation vollkommen entspricht.

13. 2,6-Dimethyl-2,8-nonadïen-9-benzol.

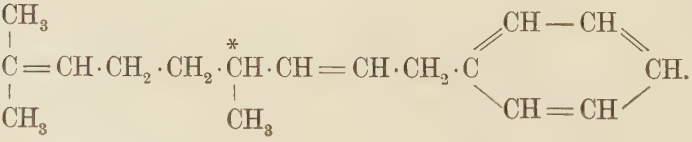
Das Brechungsvermögen dieses schwer zugänglichen Körpers wurde an drei verschiedenen Proben mit gleichem Siedepunkt bestimmt. Leider war es jedoch in einem Falle nur möglich, die ziemlich dunkle γ-Linie zu messen.

Für den Körper lassen sich zwei Formulierungen aufstellen:

I.



II.



Die molekularen und spezifischen Exaltationen sind bedeutend:

$$ME_D = 1{,}54;\ ME_\alpha = 1{,}50;\ ME_\beta = 1{,}86;\ ME_\gamma = 2{,}19;$$
$$\Sigma E_D = 0{,}67;\ \Sigma E_\alpha = 0{,}65;\ \Sigma E_\beta = 0{,}81;\ \Sigma E_\gamma = 0{,}95$$

und die Dispersionswerte erreichen für:

$$M_{\beta-\alpha} = 21{,}7\,\%$$

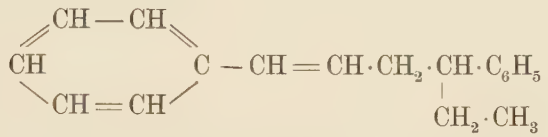
und für

$$M_{\gamma-\alpha} = 25\ \%,$$

weshalb nicht daran zu zweifeln ist, daß der größte Teil des Kohlenwasserstoffes eine konjugierte Doppelbindung besitzt und ihm vorzugsweise die Konstitution von I. beizulegen ist. Aber für ein reines Styrolderivat sind die Erhöhung der Refraktions- und Dispersionswerte noch nicht genügend.

So ist von Auvers und Eisenlohr[5]) bei dem analog konstituierten Styrolderivaten, z. B. bei

1,4-Diphenyl-1-aethyl-3-buten



für $\Sigma E_D = +1{,}09$ gefunden worden.

Aus dieser Überlegung geht hervor, daß die doppelte Bindung hier zum kleineren Teil auch nach dem asymetrischen Kohlenstoffatom verlegt wurde, also dem 2,6-Dimethyl-2,(7)8-nonadïen-9-benzol auch die Formulierung II zuzuschreiben ist.

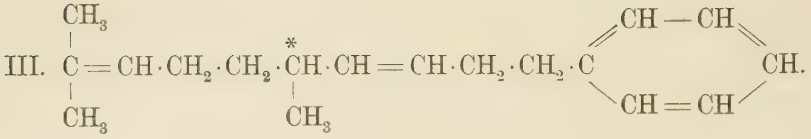
Leider konnte die große Menge Substanz wegen der schweren Darstellbarkeit des Körpers nicht beschafft werden, die für die oxydative Aufspaltung mit Ozon nötig gewesen wäre.

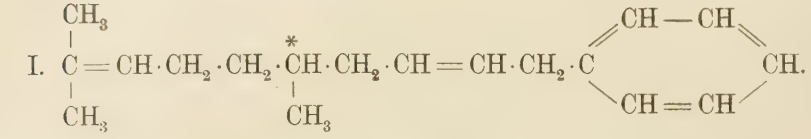
14. 2,6-Dimethyl-2,8(9)-decadïen-10-benzol.

Um für das 2,6-Dimethyl-2,8(7)-nonadïen-9-benzol Vergleichsmaterial zu erhalten, wurde auch die Refraktion des mit Phenyläthylbromid erhaltenen Körpers bestimmt. Die nach der Synthese zunächst zu erwartenden Formeln waren folgende:

---

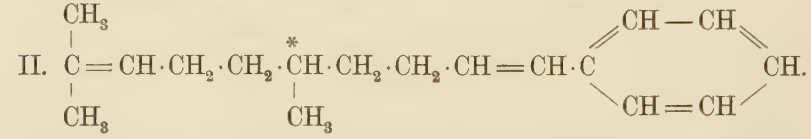
[5]) l. c.

III. 

I. 

Nach dem Ergebnis der Polarisation, über die noch berichtet wird, war es leicht, sich für die Konstitution I zu entschließen, während die Formulierung III sehr unwahrscheinlich schien.

Allein es schien nicht unmöglich, daß auch in diesem Falle der Phenylrest seine anziehende Wirkung auf die doppelte Bindung geäußert hatte, wonach noch nachstehende Formulierung mit einer Konjugation in Betracht kam:

II. 

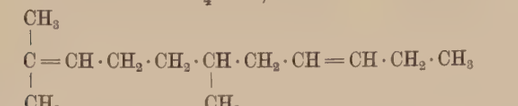
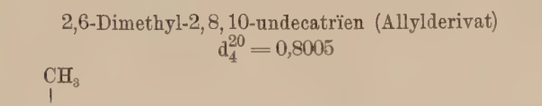
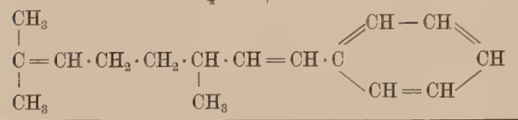
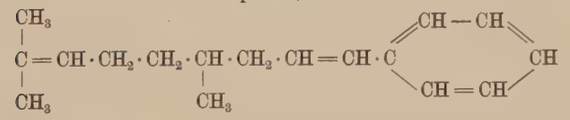
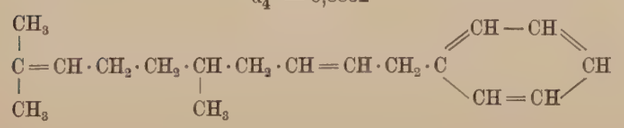
In der Tat beweist auch das Ergebnis der Refraktionsbestimmung, daß die

$$ME_D = 0{,}78;\ ME_\alpha = 0{,}71;\ ME_\beta = 0{,}81;\ ME_\gamma = 0{,}99;$$

$$\Sigma E_D = 0{,}32;\ \Sigma E_\alpha = 0{,}29;\ \Sigma E_\beta = 0{,}33;\ \Sigma E_\gamma = 0{,}40;$$

sowie die Dispersionsprozente von 8% für $M_{\beta-\alpha}$ und von 10% für $M_{\gamma-\alpha}$ entschieden zu groß für einen Körper ohne Konjugation sind. Daher muß nach der Höhe der Refraktionswerte dieser Körper zum kleineren Teile konjugierte Doppelbindung enthalten, ihm dürfte also in diesem Falle die Formulierung II zugeschrieben werden.

Tabelle der Refraktionsbestimmungen.

	n	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen (Propylderivat) $d_4^{20} = 0{,}7873$ 	$n_D = 1{,}44903$	61,298	60,957	62,102	62,777	1,146	1,828	Berechnet
	$n_\alpha = 1{,}44614$	61,87	61,52	62,70	63,42	1,18	1,90	Gefunden
	$n_\beta = 1{,}45602$					Differenz		
	$n_\gamma = 1{,}46215$	0,58	0,57	0,60	0,65	0,04	0,04	ME
		0,25	0,24	0,26	0,28	+ 3%	+ 4%	ΣE
2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatrïen (Allylderivat) $d_4^{20} = 0{,}8005$ 	$n_D = 1{,}47261$	60,831	60,459	61,696	62,425	1,239	1,960	Berechnet
	$n_\alpha = 1{,}46887$	62,40	61,98	63,47	64,40	1,49	2,42	Gefunden
	$n_\beta = 1{,}48216$					Differenz		
	$n_\gamma = 1{,}49040$	1,57	1,53	1,78	1,98	0,26	0,46	ME
		0,88	0,85	0,99	1,11	+ 21%	+ 23%	ΣE
$d_4^{20} = 0{,}9255$ Zyklischer Phenylkörper	$n_D = 1{,}52661$	69,81	69,38	70,83	71,71	1,45	2,339	Berechnet
	$n_\alpha = 1{,}52154$	71,10	70,52	72,20	73,22	1,68	2,70	Gefunden
	$n_\beta = 1{,}53643$					Differenz		
	$n_\gamma = 1{,}54547$	1,29	1,14	1,37	1,50	0,23	0,36	ME
		0,60	0,53	0,64	0,70	+ 16%	+ 15,8%	ΣE
2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol $d_4^{20} = 0{,}8957$ 	$n_D = 1{,}52849$	71,55	—	—	—	—	—	Berechnet
		73,68	—	—	—	—	—	Gefunden
		2,13	—	—	—	—	—	ME
		0,99	—	—	—	—	—	ΣE
2,6-Dimethyl-2,8-nonadïen-9-benzol (Benzylderivat) $d_4^{20} = 0{,}8920$ 		76,16	75,66	77,32	78,31	1,66	2,65	Berechnet
	I. $n_D = 1{,}51770$							
	I. $n_\alpha = 1{,}51326$	77,71	77,15	79,21	—	2,06	—	Gefunden
	I. $n_\beta = 1{,}52960$							
	II. $n_D = 1{,}51760$							
	II. $n_\alpha = 1{,}51335$	77,70	77,17	79,19	—	2,02	—	Gefunden
	II. $n_\beta = 1{,}52942$							
	III. $n_\alpha = 1{,}51326$	—	77,15	79,15	80,46 (?)	2,00	3,31	Gefunden
	III. $n_\beta = 1{,}52915$					Differenz		
	III. $n_\gamma = 1{,}53964$	1,54	1,50	1,86	2,19	0,36	0,66	ME
		0,67	0,65	0,81	0,95	21,7%	25%	ΣE
2,6-Dimethyl-2,8(9)-decadïen-10-benzol (Phenyläthylderivat) $d_4^{20} = 0{,}8852$ 	$n_D = 1{,}50766$	80,78	80,26	82,01	83,028	1,748	2,765	Berechnet
	$n_\alpha = 1{,}50375$	81,56	80,97	82,86	82,04	1,89	3,04	Gefunden
	$n_\beta = 1{,}51768$					Differenz		
	$n_\gamma = 1{,}52629$	0,78	0,71	0,81	0,99	0,14	0,28	ME
		0,32	0,29	0,33	0,40	+ 8%	+ 10%	ΣE

Über den Zusammenhang der Konstitution der Kohlenwasserstoffe aus Citronellal und ihrem optischen Drehungsvermögen.

I. Die Rotationsdispersion.

Zum erstenmal wurde in dieser Arbeit nicht nur die gelbe D-Linie, sondern auch, soweit es möglich war, die rote C-, die grüne E- und die blauviolette F-Linie gemessen. Als Lichtquelle diente hierzu eine Nernstlampe. Auf die verschiedene Wellenlänge der Strahlen konnte mit einem geradsichtigen Spektroskop (ein Monochromator) nach Schmidt und Haensch genau eingestellt werden. Durch diese Messungen wurde es auch möglich, die Rotationsdispersionen für die Beurteilung der Konstitution in Rechnung setzen zu können.

Die Rotationsdispersion ist bis jetzt in sehr beschränktem Maße hauptsächlich von Tschugaeff für die Bestimmung der Konstitution optisch aktiver Substanzen zugezogen worden. Gewöhnlich berechnete man nur den Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$. Wenn nun dieser Quotient eine bestimmte Zahl, z. B. 2, betrug, so nannte man die Dispersion eine normale, war ihr Wert jedoch kleiner oder größer, so sah man die Dispersion als anormal an und suchte die Gründe der Anormalität aufzufinden. Indessen sieht man in der hier eingehefteten Tabelle der Polarisationen, daß diese Werte sehr wenig besagen, da Körper von sehr verschiedener Konstitution kaum Differenzen in diesen Daten aufzuweisen haben. So ist der Unterschied der Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_E}{[\alpha]_C} = 1{,}51$; $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2{,}00$; für das 2,6-Dimethyl-2,7-nonadïen gegenüber $\frac{[\alpha]_E}{[\alpha]_C} = 1{,}52$; $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2{,}02$; für das 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen, obwohl beide Körper verschiedener Konstitution sind, zu klein, um daraus für die anormale Drehung des ersteren Körpers Anhaltspunkte zu erhalten. Ebenso bewegen sich die Differenzen der Dispersionskoeffizienten

$\frac{[\alpha]_E}{[\alpha]_C} = 1{,}52$; $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2{,}02$; für das nicht konjugierte 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen und $\frac{[\alpha]_E}{[\alpha]_C} = 1{,}56$; $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2{,}14$; für das ein konjugiertes System enthaltene 2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatrïen von 0,04 und 0,12 in zu minimalen Grenzen, was sicher für das Auffinden von Konstitutionsanormalitäten einen zu geringen Spannraum erkennen läßt. Sogar die Differenzen der entsprechenden Daten zwischen 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol und 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen sind kaum sichtbar.

Viel interessantere Unterschiede beobachtet man, wenn man die einzelnen Dispersionen direkt miteinander vergleicht, oder indem man sowohl das arithmetische Mittel bestimmt, d. h. die Ausdrücke für:

1. $[\alpha]_E - [\alpha]_C$; $[\alpha]_E - [\alpha]_D$ (in der Tabelle als I. arith. Mittel) und für:
2. $[\alpha]_F - [\alpha]_C$; $[\alpha]_F - [\alpha]_D$; $[\alpha]_F - [\alpha]_E$ (in der Tabelle als II. arith. Mittel)

addiert und das Mittel aus dieser Summe nimmt, als auch das geometrische Mittel, d. h. die $\sqrt[2]{\ldots}$ bezw. $\sqrt[3]{\ldots}$ aus dem Produkte der Dispersionen, zum Vergleiche heranzieht. Die Differenzen zwischen diesen Werten werden dann bedeutend größer, da sich in diesen Zahlen die Unterschiede in der Konstitution der Kohlenwasserstoffe viel deutlicher abspielen können. Man braucht nur die großen Unterschiede bei Körpern mit einer einfachen oder einer konjugierten Doppelbindung anzusehen, z. B.

1. bei 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen:
   I. arithmetische Mittel = 2,03;
   II. arithmetische Mittel = 3,345;
   $\sqrt[2]{\ldots}$ = 1,895;
   $\sqrt[3]{\ldots}$ = 3,76;
2. bei 2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatrïen:
   I. arithmetische Mittel = 3,345;

II. arithmetische Mittel = 6,81;

$\sqrt[2]{\ldots}$ = 4,45;

$\sqrt[3]{\ldots}$ = 6,56.

Für das 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol beträgt das arithmetische Mittel = 45,21! Es ist hier schon die Bemerkung einzuflechten, daß es vor kurzer Zeit Rupe und Tomi[1]) gelungen ist, ein optisch aktives Phenylmenthatrïen darzustellen, bei dem das arithmetische Mittel = 49,45 beträgt. Man sieht also deutlich mit dem hier beschriebenen Phenylderivat eine Übereinstimmung.

Das vorhandene Material genügt jedoch noch nicht, diese neu eingeführten Begriffe direkt zur Konstitutionsbestimmung zu verwenden; aber es ist nicht daran zu zweifeln, daß solche Gesichtspunkte später von größter Wichtigkeit werden.

II. Die Abhängigkeit der Konstitution vom Drehungsvermögen.

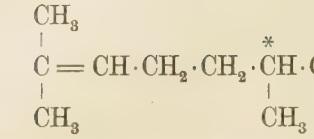
Betrachtet man die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ der homologen Reihe:

1. 2,6-Dimethyl-2,7(8)-nonadïen (Methylderivat) . . . . . $[\alpha]_D^{20} = -10{,}37$;
2. 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen (Äthylderivat) . . . . . $[\alpha]_D^{20} = -6{,}64$;
3. 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen (Propylderivat) . . . . . $[\alpha]_D^{20} = -6{,}68$,

so sieht man sogleich, wie die Rotation des Anfangsgliedes gegenüber den übrigen eine anormal große ist. Die Erklärung hierfür gab der Abbau des Körpers mit Ozon, wodurch festgestellt werden konnte, daß die doppelte Bindung im 2,6-Dimethyl-2,7(8)-nonadïen zum größten Teil nach dem asymetrischen Kohlenstoffatom verschoben wurde:

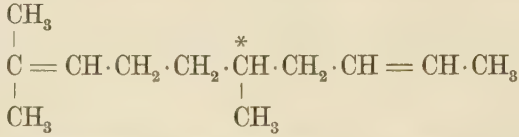
---

[1]) Noch unveröffentlicht.

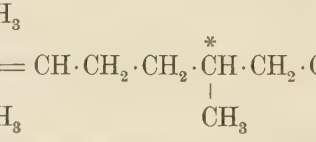


Dieser Tatsache entspricht auch der von Rupe[2]) ausgesprochene Satz: „Je näher die doppelte Bindung dem asymetrischen Kohlenstoffatom steht, um so größer ist die spezifische Drehung".

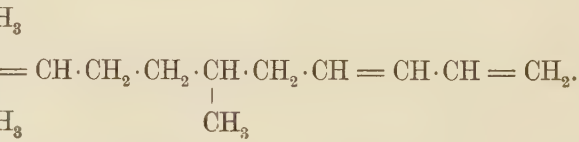
Da die Konstitution des 2,6-Dimethyl-2,8-decadïens ebenfalls durch Oxydation mit Ozon klargelegt werden konnte:



und dessen spezifische Drehung mit der des 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïens vollkommen übereinstimmt, konnte mit gutem Recht die Konstitution des ersteren als Analogieschluß für die des letzteren Körpers herangezogen werden:



Interessant war nun die Frage, wie weit die Konjugation der doppelten Bindungen im 2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatrïen (Allylderivat) durch die Rotation sich erkennen läßt, nachdem die Refraktion hierüber einen genügenden Aufschluß gegeben hatte.



Der Vergleich zwischen:

2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatrïen

$[\alpha]_C^{20} = -7{,}87$; $[\alpha]_D^{20} = -10{,}12$; $[\alpha]_E^{20} = -12{,}34$; $[\alpha]_F^{20} = -16{,}92$

[2]) l. c.

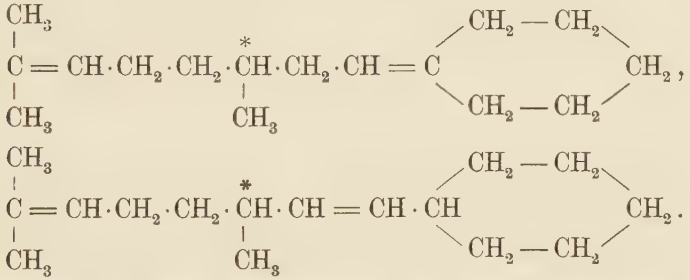
und

2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen

$[\alpha]_C^{20} = -5{,}22$; $[\alpha]_D^{20} = -6{,}68$; $[\alpha]_E^{20} = -7{,}98$; $[\alpha]_F^{20} = -10{,}55$

zeigt sofort die viel stärkeren Rotationen und Dispersionen des ersteren und gibt somit eine Bestätigung für den Satz, welcher schon von Rupe und Zeltner[3]) ausgesprochen wurde, daß eine aliphatische Konjugation das Drehungsvermögen bedeutend erhöht.

Zu den aliphatischen Abkömmlingen muß auch das 2,6-Dimethyl-2,8(7)-octadïen-8-cyclohexan gerechnet werden, bei dessen Synthese statt einer Alkylgruppe der gleichfalls gesättigte Cyclohexylrest in das Citronellal eingeführt wurde. Die doppelten Bindungen nehmen in diesem Kohlenwasserstoff, wie durch den oxydativen Abbau mit Ozon bewiesen werden konnte, zwei Lagen ein:



Man hat es hier wohl hauptsächlich mit der Konstitution I zu tun, welche die doppelte Bindung in der gleichen Stellung hat wie das 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen. Folgender Vergleich zeigt nun auf das beste, daß der Zyklohexylrest sich vollkommen wie ein aliphatisches Alkyl verhält:

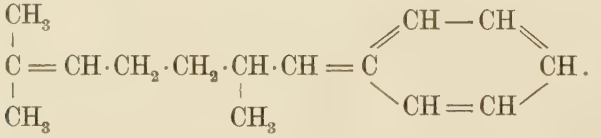
1. 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen. . $[\alpha]_D^{20} = -6{,}64$;
2. 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen. $[\alpha]_D^{20} = -6{,}68$;
3. 2,6-Dimethyl-2,8(7)-octadïen-8-cyclohexan . . . . . $[\alpha]_D^{20} = -6{,}40$.

Alle anderen Größen stimmen mit dem 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen fast überein, wie aus der Tabelle zu ersehen ist.

[3]) Annalen 327, 157.

Bei dem 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol (Phenylderivat) fielen im höchsten Grade die anormalen Rotationen auf: $[\alpha]_C^{20} = -48{,}07$; $[\alpha]_D^{20} = -63{,}24$; $[\alpha]_E^{20} = -77{,}35$; $[\alpha]_F^{20} = -108{,}10$, ebenso die Dispersionen, die durchaus unerwartet kamen.

Da sich jedoch die Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_E}{[\alpha]_C} = 1{,}60$, $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2{,}20$ durchaus in normalen Grenzen halten, kann sowohl von dem Cottetschen Phänomen als auch von einer selectiven Absorption im sichtbaren Teile des Spektrums hier nicht die Rede sein. (Der Körper ist natürlich farblos.) Man hat es vielmehr bei diesem Kohlenwasserstoff mit einer sehr starken Einwirkung der Konjugation auf das asymetrische Kohlenstoffatom zu tun. Die Konstitutionsformel der Verbindung steht außer Frage:

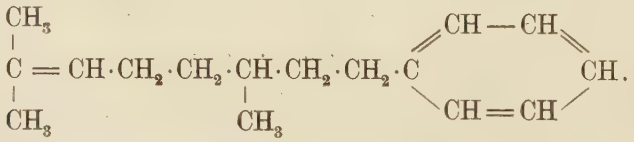


Wenn nun auch eine bedeutend höhere Rotation als bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu erwarten gewesen war, so erregten diese Daten doch Erstaunen, da bei den Menthylestern nie eine solche Steigerung der Drehung beobachtet wurde.

Klages und Sautter[4]) haben die in Δ_7 befindliche doppelte Bindung durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol aufgehoben, wobei das Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D^{20} = -7{,}26^0$$

sehr stark zurückging.



Vermutlich sind diese Zahlen von Klages und Sautter nur

[4]) Ber. 39, II, 1940.

annähernd richtig; aber es geht doch daraus hervor, daß die Konjugation, welche unmittelbar auf das asymetrische Kohlenstoffatom einwirkt, die Ursache der starken Rotation ist, während die Phenylgruppe allein als ungesättigter Rest einen unbedeutenden Einfluß auf das Drehungsvermögen ausübt.

Die Rotationsdispersionen sind bei dem Phenylderivat sehr groß, z. B. für $[\alpha]_F - [\alpha]_C = 60{,}03^0$.

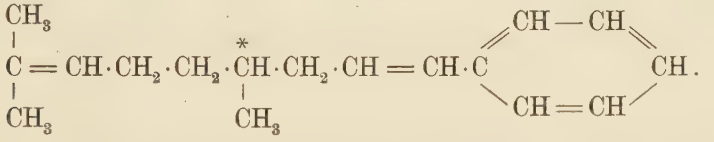
Im Gegensatz zu dem 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol mit der spezifischen Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = -63{,}24$$

besitzt das nächst höhere homologe Glied der aromatischen Reihe das 2,6-Dimethyl-2,8(7)-nonadïen-9-benzol eine sehr kleine Rotation

$$[\alpha]_D^{20} = -3{,}33.$$

Dieses Verhalten findet leicht eine Erklärung, da in dieser Verbindung schon eine Häufung ungesättigter Reste vorliegt, welche nach Rupe[5]) das Drehungsvermögen herabsetzt, sobald diese Gruppe nicht unmittelbar mit dem asymetrischen Kohlenstoffatom verbunden ist. Demnach hat, wie schon aus der Refraktionsbestimmung ersichtlich ist, dieser Kohlenwasserstoff zum größten Teil folgende Konstitution:



Bei dem 2,6-Dimethyl-2,8(9)-decadïen-10-benzol liegen die Dinge durchaus normal und klar übersichtlich. Seine spezifischen und molekularen Drehungen, z. B.

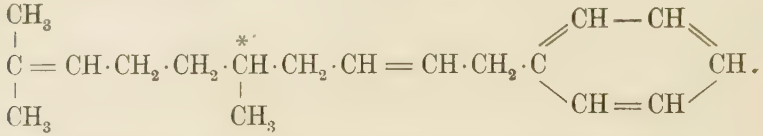
$$[\alpha]_D^{20} = -5{,}76;\ [M]_D^{20} = -13{,}95,$$

nähern sich denen von

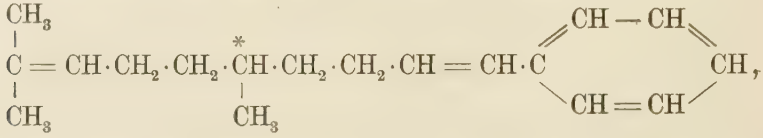
2,6-Dimethyl-2,8-decadïen . $[\alpha]_D^{20} = -6{,}64$; $[M]_D^{20} = -11{,}03$;
2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen $[\alpha]_D^{20} = -6{,}68$; $[M]_D^{20} = -12{,}03$;
2,6-Dimethyl-2,8(7)-octadïen-8cyclohexan . . . . . $[\alpha]_D^{20} = -6{,}40$; $[M]_D^{20} = -14{,}10$,

[5]) l. c.

und die doppelte Bindung hat in der Hauptsache dieselbe Lage wie in jenen aliphatischen Verbindungen:



Zum kleineren Teil hat eine Konjugation stattgefunden:



welche aber vom asymetrischen Kohlenstoffatom schon so weit entfernt liegt, daß sie sich nicht mehr positiv verstärkend, sondern mehr negativ abschwächend bemerkbar macht, sie daher zusammen mit dem Phenylrest als Häufung ungesättigter Gruppen zu betrachten ist.

Zum Schlusse darf wohl gesagt werden, daß die optischen und chemischen Methoden zur Bestimmung der Konstitution von optisch aktiven Substanzen in dem hier niedergelegten Material sich in erfreulicher Weise ergänzen und die bisher gefundenen Gesetzmäßigkeiten durchaus bestätigt werden konnten.

Körper	d_4^{20}	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	$[\alpha]_E-[\alpha]_C$	$[\alpha]_E-[\alpha]_D$	$[\alpha]_F-[\alpha]_C$	$[\alpha]_F-[\alpha]_D$	$[\alpha]_F-[\alpha]_E$	I. arith. Mittel	$\sqrt[2]{\ldots}$	II. arith. Mittel	$\sqrt[3]{\ldots}$	$\frac{[\alpha]_E}{[\alpha]_C}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	Mol. Gew.	$[M]_C^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[M]_E^{20}$	$[M]_F^{20}$
$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH=CH-CH_3$	0,7730	− 8,12	− 10,37	− 12,29	− 16,14	4,17	1,92	8,05	5,80	3,88	3,045	2,825	5,91	5,66	1,51	2,00	152,15	− 12,36	− 16,15	− 18,70	− 24,60
$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2\cdot CH=CH-CH_3$	0,7813	—	− 6,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	166,16	—	− 11,03	—	—
$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$	0,7873	− 5,22	− 6,68	− 7,98	− 10,55	2,76	1,30	5,33	3,87	2,57	2,03	1,895	3,923	3,76	1,52	2,02	180,18	− 9,40	− 12,03	− 14,38	− 19,01
$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH=CH-CH=CH_2$	0,8005	− 7,87	− 10,12	− 12,34	− 16,92	4,47	2,22	9,05	6,80	4,58	3,345	4,45	6,81	6,56	1,56	2,14	178,16	− 14,02	− 18,03	− 21,99	− 30,15
$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH=CH-C_6H_5$	0,8957	− 48,07	− 63,24	− 77,35	− 108,10	29,28	14,11	60,03	44,86	30,75	21,695	20,326	45,213	43,056	1,60	2,2	214,16	− 103,0	− 135,4	− 165,7	− 231,5
Zyklischer Phenylkörper	0,9255	+ 18,71	+ 24,49	+ 29,77	+ 38,68	11,06	5,28	19,97	14,19	8,91	8,17	7,6418	14,3567	1,3617	1,57	2,07	214,16	+ 40,06	+ 52,45	+ 63,76	+ 82,84
$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH=C_6H_8$	0,8468	− 5,03	− 6,40	− 7,65	—	2,62	1,25	—	—	—	1,935	1,81	—	—	1,52	—	220,21	− 11,08	− 14,10	− 16,85	—
$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH=CH-C_6H_5$	0,8894	—	− 3,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	228,18	—	− 7,60	—	—
$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH=CH-CH_2\cdot C_6H_5$	0,8852	− 4,54	− 5,76	− 6,84	− 8,90	2,30	1,08	4,36	3,14	2,06	1,69	1,575	3,1867	2,42	1,51	1,96	242,19	− 11,00	− 13,95	− 16,57	− 21,55

I. arith. Mittel $= \frac{([\alpha]_E-[\alpha]_C)+([\alpha]_E-[\alpha]_D)}{2}$; $\sqrt[2]{\ldots} = \sqrt[2]{([\alpha]_E-[\alpha]_C)\cdot([\alpha]_E-[\alpha]_D)}$. II. arith. Mittel $= \frac{([\alpha]_F-[\alpha]_C)+([\alpha]_F-[\alpha]_D)+([\alpha]_F-[\alpha]_E)}{3}$; $\sqrt[3]{\ldots} = \sqrt[3]{([\alpha]_F-[\alpha]_C)\cdot([\alpha]_F-[\alpha]_D)\cdot([\alpha]_F-[\alpha]_E)}$.

Experimenteller Teil.

In dieser Arbeit wurde bei den Grignard-Synthesen das von Schimmel & Co. bezogene Citronellal verwendet, welches als vollständig rein anzusehen war. Denn einige Versuche der Reinigung durch die Natriumbisulfitverbindung regenerierten das Citronellal nahezu quantitativ.

Über die Darstellung der Bisulfitdoppelverbindung sind in der Literatur mehrere Angaben zu finden, von welchen die Methode nach Tiemann[1]) als die beste anerkannt wurde:

Das Citronellal wird bei dem Schütteln mit einer genügend konzentrierten Lösung von Natriumsulfit in Wasser, welcher man eine ausreichende Menge von Natriumbikarbonat hinzugefügt hat, quantitativ in die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung übergeführt. Diese Umwandlung geschieht, wenn man auf 1 Teil Citronellal eine mit 0,75 Teilen Natriumbikarbonat versetzte Auflösung von 3,5 Teilen Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7\,H_2O$) in 10 Teilen Wasser anwendet, wobei der Inhalt der Flasche sofort zu einer weißen Masse erstarrt.

Aus 20 Teilen des von Schimmel & Co. bezogenen Citronellals wurden so 33 Teile an Stelle von 33,5 Teilen der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung gewonnen, welche sich aus Methylalkohol leicht umkristallisieren läßt.

20 g der reinen Doppelverbindung lieferten bei der Aufspaltung mit Sodalösung 11 g Citronellal, während die Theorie 11,9 g verlangt.

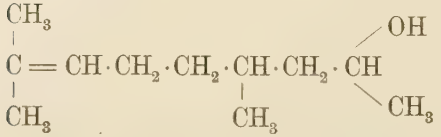
Bei den späteren Versuchen wurde jedoch von dieser Reinigung abgesehen, da sie für die hier niedergelegte Arbeit bedeutungslos war.

---

[1]) Ber. 31, 3308.

A. Aliphatische Reihe.

1. 2,6-Dimethyl-nonen-(2)-ol-(8).



Dieser sekundäre Trimethyloktenalkohol wurde von Rupe und Splittgerber[2]) dargestellt und beschrieben. Da jedoch seine Darstellung etwas geändert wurde, was eine wesentlich bessere Ausbeute zufolge hatte, möge dieselbe hier folgen.

In einem geräumigen mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden 150 g absoluten Äther mit 12 g trockenen Magnesiumspänen zusammengebracht. Zu dieser ätherischen Flüssigkeit läßt man in der Kälte tropfenweise Methyljodid hinzufließen. Nach den ersten Tropfen schüttelt man kräftig, wobei die Reaktion in normaler Weise beginnt. Bei weiterer langsamer Zugabe von Methyljodid kann man die Reaktion gut regelmäßig halten. Sollte jedoch der Prozeß etwas stürmisch verlaufen, so genügt es, den Kolben mit kaltem Wasser, das man bereitstehen hat, abzukühlen.

Der Magnesiummethylverbindung, die eine trüb bläuliche Flüssigkeit bildet, setzt man etwa nach einer Stunde unter Eiskühlung tropfenweise sehr langsam 60 g Citronellal hinzu. Die ersten Tropfen verursachen ein heftiges Aufbrausen; allmählich aber beginnt die Flüssigkeit regelmäßiger zu sieden, und gegen Schluß kann man das Citronellal schneller eintropfen lassen. Später kann die Eiskühlung mit Wasser vertauscht, und gegen das Ende der Synthese kann bei Zimmertemperatur gearbeitet werden. Bei der ganzen Operation muß das Reaktionsgemisch öfter kräftig geschüttelt werden. Es ist deshalb vorteilhaft, bei Grignard-Synthesen unter Turbinieren zu arbeiten, da das Rühren eine gleichmäßige Reaktion durchführen läßt.

Die Farbe des Reaktionsproduktes ist jetzt grünlich geworden. Man läßt die Lösung 2 Stunden lang stehen, gießt

[2]) Ber. 40, 2, 2815; Diss. Splittgerber, Basel.

dann im Scheidetrichter auf Eis, wobei das Grignard-Salz als weiße Masse sich ausscheidet, zersetzt mit schwefelsäurehaltigem Wasser, schüttelt bis zur klaren Lösung und äthert aus. Der Ätherauszug wird mit verdünnter Natronlauge oder Natriumbisulfit gewaschen, um das beigemengte Jod zu entfernen, und über Pottasche getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers gibt das Reaktionsprodukt bei der Destillation im Vakuum den bei 103—104° und 9 mm siedenden sekundären Alkohol von angenehmem Geruch. Die Ausbeute beträgt 60—65 g.

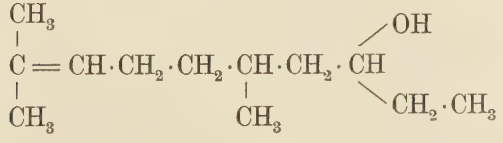
Bei der späteren Darstellung des Citronellal-methyl-karbinols wurde aus ökonomischen Gründen an Stelle des Methyljodids das billigere Methylbromid verwendet:

In einem mit Rührwerk versehenen Dreihalskolben wurden 12 g Magnesiumspäne in 200 g absoluten Äther mit einigen Tropfen Methyljodid bei Zimmertemperatur in Reaktion gebracht. Man läßt alsdann bei Eis- und Kochsalzkühlung unter Turbinieren einen starken, durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Strom von Brommethylgas einwirken, das vollständig absorbiert wird. Der Äther gerät bald in leichtes Sieden und wird durch aufgesetzten Kühler kondensiert. Nach etwa 5 Stunden ist alles Magnesium verschwunden, und die Organoverbindung hergestellt.

Die übrigen Operationen und Reaktionen sind die gleichen wie bei Magnesiummethyljodid. Die Ausbeute an Karbinol ist quantitativ.

Auch ein Versuch, mit dem noch billigeren Methylchlorid die Synthese durchzuführen, ergab ein positives Resultat. Die Reaktion bedarf nur längerer Zeit, und das Arbeiten ist bedeutend umständlicher wegen des bei — 24° liegenden Siedepunktes vom Methylchlorid.

2. 2,6-Dimethyl-decen-(2)-ol-(8).



Dieser Körper, der zuerst von Grignard[3]) dargestellt

[3]) Annales de l'université de Lyon 1901, 94; C. 1901.

wurde, ist in einer Arbeit von M. Austerweil und Cochin[4]: „Über einige Verhältnisse der molekularen Konstitution und des Geruches“ kurz erwähnt. Seine Darstellung in guter Ausbeute verlangt einige Übung und gute Kenntnis der Grignards Reaktion.

Man gibt in einem Rundkolben von einem Liter Inhalt 12 g getrocknete Magnesiumspäne zu 150 ccm frisch über Natrium destillierten Äther. Nach Animpfen mit einem Jodkristall läßt man unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad etwas Äthylbromid tropfenweise zufließen. Nach eingetretener Umsetzung entfernt man den Kolben vom Wasserbad und läßt in der Kälte die Reaktion weitergehen. Es sind 45 g Äthylbromid notwendig. Im übrigen ist dasselbe zu beachten wie bei der Darstellung des Methylmagnesiumjodids.

Beim tropfenweisen Hinzufließen von 60 g Citronellal tritt lebhafte Reaktion ein unter Wärmeentwicklung, welche anfangs durch Eis und Wasser zu mäßigen ist. Das letzte Drittel des Aldehydes läßt man bei Zimmertemperatur einwirken und schüttelt öfters den Inhalt des Kolbens kräftig.

Nach 2 Stunden gibt man die jetzt grünlich aussehende Flüssigkeit portionenweise in konzentrierte Salmiaklösung mit Eisstücken und schüttelt so lange, bis der aus dem Zersetzungsprodukt entstehende Alkohol trübe erscheint. Beim Ansäuern mit essigsäurehaltigem Wasser wird der Alkohol klar. Man äthert aus, wäscht den Ätherausgang mit Sodalösung und trocknet über geglühtem Magnesiumsulfat.

Die Destillation des Karbinols unter vermindertem Druck ergibt den Siedepunkt bei 114—115° und 10 mm. Ausbeute 95 % der Theorie.

Das Citronellal-äthyl-karbinol ist ein farbloses, lichtbrechendes, angenehm riechendes, dickliches Öl von bitterem Geschmack.

Gießt man das Grignardsche Salz auf Eis, so scheidet sich die Doppelverbindung in weißen Flocken ab, die erst nach einigen Stunden eine merkliche Zersetzung erleiden.

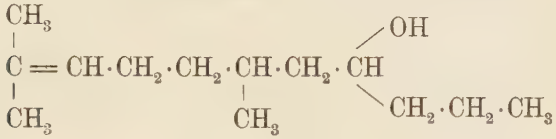
Der Versuch, ein Gemisch von Äthylbromid und Citronellal

---

[4]) Compt. rend. 150, 1695 (1910).

auf Magnesium-Ätherlösung einwirken zu lassen, entsprach nicht den Erwartungen.

3. 2,6-Dimethyl-2-undecen-8-ol.



5 g Magnesiumspäne in 150 ccm absolutem Äther werden mit einem Körnchen Jod aktiviert. Nach Zugabe einiger Tropfen Propylbromid erwärmt man gelinde bis zum Beginn der Reaktion. Darnach läßt man in der Kälte unter Turbinieren langsam 25 g Propylbromid hinzufließen.

In die so dargestellte grünlich-blau erscheinende Grignard-Lösung gibt man in der Kälte tropfenweise 28 g Citronellal, was bis zum Schluß eine kräftige Reaktion erzeugt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad zersetzt man mit Eis, welches das Reaktionsprodukt weiß ausflockt, dann mit Salmiak und Essigsäure, wobei sich das Citronellal-propyl-karbinol klar und farblos ausscheidet, äthert aus, befreit die ätherische Lösung durch Neutralisieren mit Soda von Essigsäure und trocknet über geglühtem Magnesiumsulfat.

Eine vorgenommene Destillation unter vermindertem Druck lieferte das Karbinol bei 124° und 9 mm siedend in quantitativer Ausbeute.

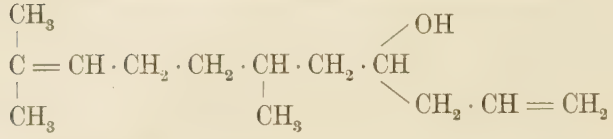
Das Citronellal-propyl-karbinol hat einen angenehmen Geruch und ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, dickliches Öl von bitterem Geschmack.

Analyse.

Substanz = 0,1567 g; CO_2 = 0,4520; H_2O = 0,1866.

Berechnet für $C_{13}H_{26}O$:	Gefunden:
C = 78,53 %	C = 78,66 %
H = 13,22 %	H = 13,20 %.

4. 2,6-Dimethyl-2,10-undecadïen-8-ol.



Die Einführung des Allylbromids in die Grignard-Synthese ist bis jetzt nur von J. Houben[1]) und einigen russischen Chemikern[2]) durchgeführt worden.

Nach der allgemeinen Methode, die gleiche molekulare Mengen in Reaktion bringt, war das Magnesiumallylbromid nicht darstellbar. Es bildete sich ausschließlich Diallyl $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$, das durch seinen unangenehmen Geruch leicht erkennbar war.

Versuche, die theoretisch berechneten Mengen von Allylbromid und Citronellal als Gemisch auf aktiviertes Magnesium einwirken zu lassen, führten nicht zum Ziele. Da sich dabei in der Hauptmenge ein unerwarteter Körper bildete, möge ein solcher Versuch auch hier beschrieben werden.

Auf 4,5 g Magnesiumspäne und 100 ccm Äther ließ man, nachdem mit Jodmethyl angeimpft war, ein Gemisch von 20 g Allylbromid und 25 g Citronellal tropfenweise bei Zimmertemperatur einwirken. Die Reaktion, die sich bald durch Sieden des Äthers deutlich machte, wurde von Zeit zu Zeit mit kaltem Wasser abgekühlt. Man ließ längere Zeit stehen, goß dann auf Eis, das weiße Flocken in dicker Masse ausschied, und zersetzte mit Salmiak und schwefelsäurehaltigem Wasser zur klaren Lösung. Den stark nach Diallyl riechenden Ätherauszug trocknete man über geglühtem Magnesiumsulfat.

Die Destillation im Vakuum brachte anfangs einen recht unregelmäßigen Übergang innerhalb 90—125° bei 9 mm Druck. Nach erfolgter Trennung einzelner kleiner Fraktionen ergab die Destillation im Claisekolben zu fast zwei Drittel ein bei 86—88° und 9 mm Druck übergehendes, farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Öl mit inten-

[1]) Ber. 36, II, 2898, 3084.

[2]) C. 1908 II, 1412; 1910 I, 739, 740, 1143; 1911 I, 1852 u. II, 203.

sivem Pfefferminzgeruch, während ein Drittel ein bei 123 bis 124° und 9 mm Druck siedendes, dickflüssiges, stark lichtbrechendes, farbloses Öl mit etwas Rosengeruch lieferte, welches als Citronellal-allyl-karbinol identifiziert wurde.

Untersuchung des bei 86—88° unter 9 mm Druck siedenden Körpers.

Da der Siedepunkt dieses Körpers mit demjenigen des Citronellals fast zusammenfällt, wurde zur Entfernung des Citronellaldehyds mit Semikarbazidchlorhydrat behandelt. Auf dem üblichen Wege war jedoch kein Semicarbazon zu erhalten. Es entstand nur etwas Hydrazodikarbonamid $NH_2 — CO — NH — NH — CO — NH_2$. Dem Siedepunkt nach hätte der Körper Isopulegol sein können. Eine Analyse führte zu ähnlichen Werten.

Analyse.

Substanz = 0,1653 g; CO_2 = 0,4772 g; H_2O = 0,1785 g.

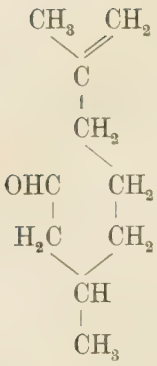
Berechnet für $C_{10}H_{19}O$:	Gefunden:
C = 77,33 %	C = 78,73 %
H = 12,32 %	H = 12,08 %.

Isopulegol kann durch Invertierung aus dem Citronellal dargestellt werden. So erhitzen Tiemann und Schmidt[1]) zur Invertierung das Citronellal mit gleichen Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid 10 bis 12 Stunden auf 180—200°; den hierbei entstehenden Essigsäureester verseifen sie zu Isopulegol. Auch Barbier und Léser[2]) invertieren Citronellal mit 5 % Schwefelsäure. Der Übergang läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:

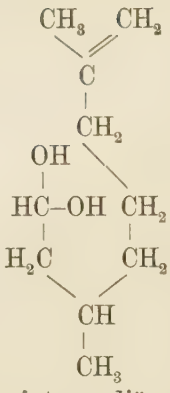
---

[1]) Ber. 29, 913; 30, 22; vgl. Ber. 32, 825.

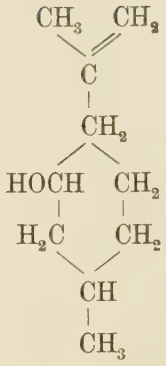
[2]) Compt. rend. 124, 1308.



Citronellal



intermediär



Isopulegol

Den bei der Grignard-Synthese als Isopulegol angesehenen Körper versuchte man zu Isopulegon zu oxydieren.

2 g des Destillates bei 86—88° und 9 mm Druck wurden mit 20 g Wasser gut durchgeschüttelt; dann wurde eine noch heiße Lösung von 3 g Kaliumbichromat in 12 g Wasser mit 4 g konzentrierter Schwefelsäure konzentriert und unter ziemlich raschem Umschütteln dazugegeben. Die Lösung färbt sich braun, und es scheiden sich braune Klumpen ab. Sofort wird eine Wasserdampfdestillation vorgenommen, das Destillat ausgeäthert, der Ätherauszug im Vakuum vom Äther befreit und das zurückbleibende Öl wie gewöhnlich mit Semikarbazidchlorhydrat behandelt. Es kristallisiert sofort ein Semikarbazon aus. Aus heißem Wasser mit wenig Alkohol umkristallisiert, bildet es feine, asbestglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 173°. Es ist dieses der Schmelzpunkt des reinen Semikarbazons des *α*-Isopulegons.

Die Bildung des Isopulegols ist so zu erklären, daß, solange gleiche molekulare Mengen an Allylbromid und Citronellal zur Synthese verwendet wurden, wegen der Bildung von Diallyl viel Citronellal übrigblieb. Dieses Citronellal wird wahrscheinlich unter Einwirkung von Magnesiumbromid zu Isopulegol invertiert worden sein, da ein anderer Katalysator nicht vorhanden war. Später wurde bei großem Überschuß an Allylbromid diese Reaktion nicht mehr beobachtet.

Durch Änderung der aufeinander einwirkenden Mengenverhältnisse konnte die im eben beschriebenen Versuch erhaltene Ausbeute von 25 % wesentlich verbessert werden.

Man läßt ein Gemisch von 65 g frisch destilliertem Allylbromid (etwas über $1^1/_2$ Mol.) und 50 g Citronellal (1 Mol.) auf 13 g mit Methyljodid aktiviertes Magnesium und 250 ccm Äther unter Turbinieren in der Kälte einwirken. Nach der Reaktion ist fast alles Magnesium verschwunden. Nach 2—3stündigem Stehen zersetzt man mit Eis, Salmiak etwas Ammoniak und macht bis zur klaren Lösung mit Essigsäure sauer. Der Ätherauszug, der den charakteristischen, die Augen stark reizenden, Geruch des Diallyls festhält, wird durch Natriumkarbonat von Essigsäure befreit und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet.

Aus der Destillation unter vermindertem Druck resultiert in der Hauptmenge das bei 123—124° und 10 mm siedende Citronellal-allyl-karbinol als dickflüssiges, stark lichtbrechendes, farbloses Öl von angenehmem Rosengeruch und bitterem Geschmack.

Analyse.

Substanz = 0,2000 g; CO_2 = 0,5835 g; H_2O = 0,2214 g.

Berechnet für $C_{13}H_{24}O$:	Gefunden:
C = 79,54 %	C = 79,57 %
H = 12,33 %	H = 12,38 %.

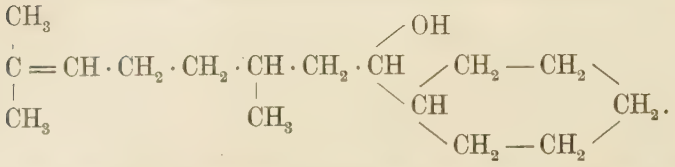
Kurze Zusammenstellung der Eigenschaften der aliplatischen Derivate.

Die homologe Reihe zeigt eine vollkommene Siedepunktsregelmäßigkeit, indem der Siedepunkt mit wachsendem Molekulargewicht für jedes $-CH_2$ um 10° höher liegt.

Alle Glieder der Reihe sind ziemlich dickflüssig und in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich.

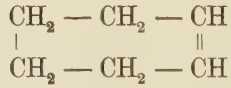
B. Aromatische Reihe.

5. 2,6-Dimethyl-2-octen-8-ol-8-cyclohexan.

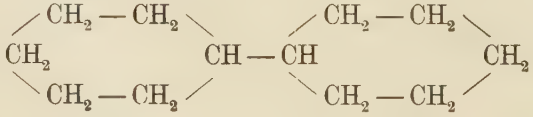


Das für die Grignard-Reaktion nötige Cyclohexylbromid wurde nach Angaben von Freundler[1]) in 75 % Ausbeute dargestellt, indem man 30 g Cyclohexan (3 Mol.) in der Kälte langsam in 50 g Phosphortribromid (fast 2 Mol.) tropfen ließ. Nach vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich phosphorige Säure in reichlicher Menge aus. Man gießt nun auf Eis und äthert aus. Der Ätherauszug wird mit Bikarbonatlösung gewaschen, über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und bei 78—79° und 39 mm Druck das Cyclohexylbromid rein destilliert.

50 g Cyclohexylbromid werden mit 8,5 g Magnesium in 180 ccm Äther und etwas Jod in Lösung gebracht. Die Organomagnesiumverbindung bildet sich zu ca. 60—70 %, weshalb es sich empfiehlt, ein Drittel weniger als die berechnete Menge an Citronellal anzuwenden. Das tropfenweise Zugeben von 35 g Citronellal veranlaßt lebhafte Reaktion. Man läßt über Nacht stehen, zersetzt mit Eis und verdünnter Salzsäure, neutralisiert mit Natriumkarbonat und trocknet den ätherischen Auszug über geglühtem Magnesiumsulfat. Aus der Vakuumdestille resultiert im Vorlauf ein wenig unverändertes Citronellal, als Nebenprodukt Cyclohexan:



und Dodecahydrodiphenyl:



[1]) Zentralbl. 1905 II, 1429.

Das erwartete Karbinol siedet bei 166—167° unter 10 mm Druck. Ausbeute 35—40 g.

Das Karbinol ist ein dickflüssiges, stark lichtbrechendes, farbloses und fast geruchloses Öl.

Analyse.[1])

Substanz: 0,2011 g; $CO_2 = 0{,}5942$ g; $H_2O = 0{,}2249$ g.

Berechnet für $C_{16}H_{30}O$:	Gefunden:
C = 80,56 %	C = 80,58 %
H = 12,69 %.	H = 12,51 %.

Bei Anwendung gleicher molekularer Mengen bei der Synthese bildet sich aus dem überschüssigen Citronellal α-Isopulegol, dessen Analyse folgende Annäherungswerte ergab.

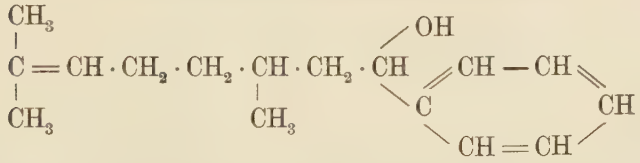
Analyse.

Substanz: 0,1577 g; $CO_2 = 0{,}4540$ g; $H_2O = 0{,}1701$ g.

Berechnet für $C_{10}H_{19}O$:	Gefunden:
C = 77,33 %	C = 78,52 %
H = 12,34 %	H = 12,07 %.

Das α-Isopulegol wurde auf gleiche Weise wie bei Citronellal-allyl-karbinol zu α-Isopulegon oxydiert und durch den Schmelzpunkt seines Semikarbazons identifiziert.

6. 2,6-Dimethyl-octen(2)-8-ol-8-benzol.



Das 2,6-Dimethyl-octen(2)-8-ol-8-benzol wurde zuerst von Klages und Sautter[2]) dargestellt.

Zu einer aus 4,9 g Magnesium und 31,4 g Brombenzol bereiteten Grignard-Lösung gibt man unter Kühlung tropfenweise 25 g Citronellal. Nach Beendigung der Reaktion erwärmt man

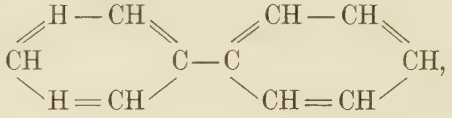
[1]) Diese Verbrennung wurde von Herrn cand. phil. M. Iselin ausgeführt.

[2]) Ber. 39, 2, 1939.

noch 15 Minuten auf dem Wasserbade und zersetzt dann mit Eis und Essigsäure. Die weiteren Operationen der Isolierung des Karbinols sind wie üblich.

Klages und Sautter verwendeten statt der oben angegebenen Mengenverhältnisse bei ihrer Darstellung die für die Grignard-Synthese theoretische berechnete Menge von 30,8 g Citronellal, wobei sie bei der Destillation des Karbinols einen größtenteils aus Citronellal bestehenden Vorlauf erhielten.

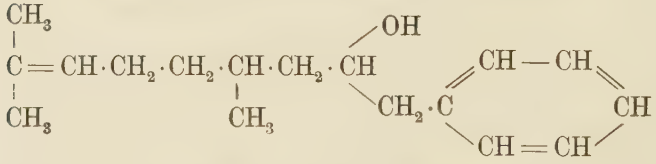
Für die Änderung des Mengenverhältnisses von Citronellal bei der Synthese ging man hier von der Erwägung aus, daß wegen der nicht zu vermeidenden Bildung von Diphenyl,



nicht die theoretisch berechnete Menge von 30,8 g Citronellal reagieren konnte. Die Synthese zeigte auch, daß nicht mehr als 25 g Citronellal in Verbindung treten. Bei der Destillation fiel der aus Citronellal bestehende Teil des Vorlaufes weg.

Das Karbinol siedet bei 172° unter 9 mm Druck. Die Ausbeute beträgt wie bei Klages 25 g.

7. 2,6-Dimethyl-(2)-nonen-8-ol-9-benzol.



Über die Darstellung des Benzylmagnesiumchlorids sind in der Literatur mehrere Angaben zu finden, von welchen die von Hell und Klages[4]) mit einigen Umänderungen sich als die besten erwiesen.

Die Reaktion des Benzylchlorids und Magnesiums wird mit Jodmethyl bei Zimmertemperatur eingeleitet. Nach eingetretener

---

[4]) Ber. 40, 4164.

Reaktion ist mit Eiswasser zu kühlen, da Wärme die Bildung von Dibenzyl bedeutend unterstützt.

Auf solche Weise werden 4,8 g Magnesiumspäne in 50 g Äther mit 25 g frisch destilliertem Benzylchlorid unter Turbinieren in Reaktion gebracht. Es entsteht eine blaugrüne dünnflüssige ätherische Lösung. Beim tropfenweisen Hinzufließen von 25 g Citronellal unter Eiswasserkühlung ist eine lebhafte Reaktion unter Aufkochen des Äthers zu beobachten. Nach einiger Zeit zersetzt man mit Eis, wobei die Doppelverbindung in weißen Flocken als gelatinöse Masse sich ausscheidet, dann mit essigsäurehaltigem Wasser. Der Ätherauszug des Karbinols wird mit Sodalösung neutralisiert und über $CaCl_2$ oder geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der darauf vorgenommenen Vakuumdestillation stieß man auf große Schwierigkeiten, da nur etwa 20 % an Karbinol erhalten werden konnten, während die Hauptmenge ein hochsiedendes Produkt lieferte, das später noch beschrieben wird. Bei sorgfältigem Fraktionieren des niedrig siedenden Teiles wurde das Karbinol bei 178—179° unter 9 mm Druck rein erhalten als ein farbloses, geruchloses, stark lichtbrechendes, dickflüssiges Öl von bitterem Geschmack.

Analyse.

Substanz = 0,1504 g; CO_2 = 0,4572 g; H_2O = 0,1456 g.

Berechnet für $C_{17}H_{26}O$:	Gefunden:
C = 82,86 %	C = 82,91 %
H = 10,64 %	H = 10,83 %.

Bei den Destillationen des Reaktionsproduktes im Vakuum konnte man die Beobachtung machen, daß sich in dem Zwischenraum von 150—170° und 10 mm Druck unter Knistern Wasserabspaltung bemerkbar macht. Es entwickeln sich dabei starke Dämpfe, die die Destillation dunkel färben. Versuche, aus dem Vorlauf etwa vorhandenen Kohlenwasserstoff zu gewinnen, scheiterten an dem fast gleichhohen Siedepunkt des sich bei der Grignard-Synthese als Nebenprodukt bildenden Dibenzyls, das vorzugsweise dem Vorlaufe seinen Geruch gibt.

Anstatt mit Benzylchlorid wurden Versuche mit Benzylbromid angestellt. Benzylbromid neigt in der Grignard-

Reaktion stärker zur Bildung von Dibenzyl als sein Chlorid, und die Ausbeute von Karbinol wird noch geringer.

Auch eine Änderung in der Reihenfolge der aufeinanderwirkenden Agentien war nicht von Erfolg gekrönt. So erhielt man bei gleichzeitigem Zutropfen eines Gemisches von Benzylchlorid und Citronellal auf mit Äther überschichtetem Magnesium fast quantitativ den hochsiedenden Körper.

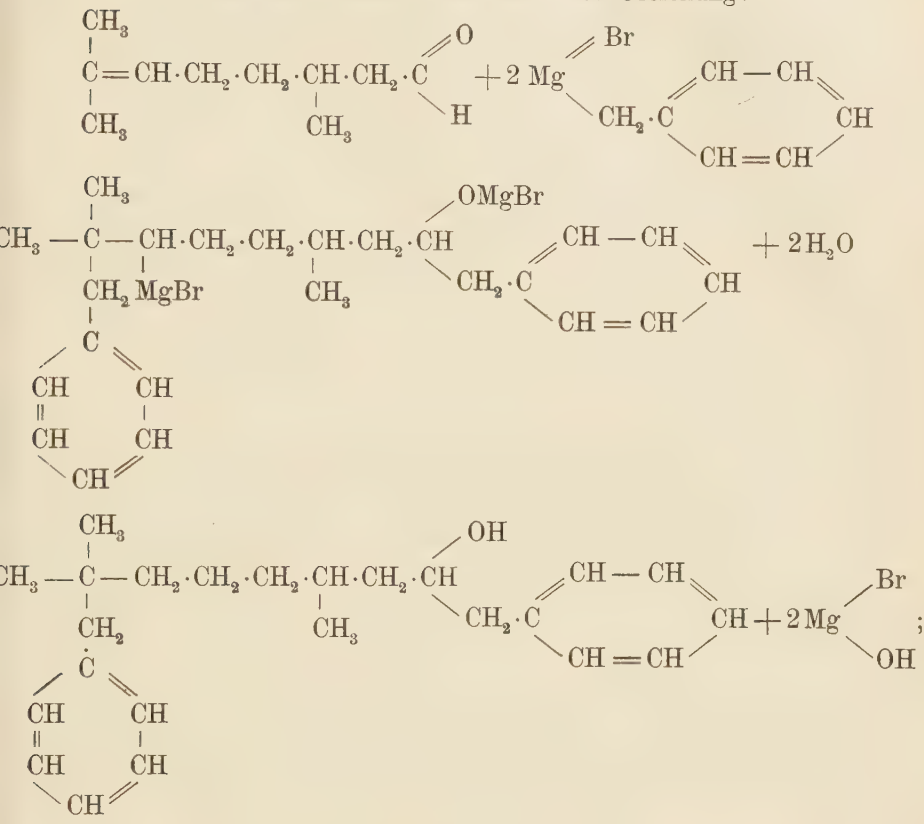
Ebenso gelangte man, als man das Grignardsche Salz tropfenweise auf Citronellal einwirken ließ, das mit der gleichen Menge getrocknetem Äther verdünnt wurde, zu dem hochsiedenden Produkt in fast quantitativer Ausbeute.

Untersuchung des hochsiedenden Körpers aus Citronellal und Benzylmagnesiumchlorid.

Der hochsiedende Körper entsteht sofort mit der Reaktion. Er bleibt bei der Destillation als schwach-grünliches, stark dickflüssiges Öl im Fraktionierkolben zurück. Erhitzt man eine Probe unter gewöhnlichem Druck, so findet unter Knistern eine minimale Wasserabspaltung statt, die jedoch auf den Siedepunkt des Körpers keinen Einfluß ausübt. Einige Male unter vermindertem Druck im Luftbad destilliert, zeigt der hochsiedende Körper einen konstanten Siedepunkt bei 243—244° unter 9 mm. Er ist ein farbloses, geruchloses, stark dickflüssiges, lichtbrechendes Öl von bitterem Geschmack. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Der außergewöhnlich hohe Siedepunkt ließ die Vermutung aufkommen, daß man es hier mit einem polymeren Körper des Citronellal-benzyl-karbinols zu tun habe. Die jedoch zu seiner Identifizierung vorgenommenen Elementaranalysen lieferten übereinstimmende Resultate für ein Karbinol, das an die Doppelbindung in Δ_2 bei der Grignard-Synthese ebenfalls Benzyl anlagerte, eine Reaktion, die in dieser Arbeit sonst nicht beobachtet werden konnte.

Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



Analyse.

Substanz = 0,1946 g; CO_2 = 0,6072 g; H_2O = 0,1789 g.

Berechnet für $C_{24}H_{34}O$:	Gefunden:
C = 85,13 %	C = 85,10 %
H = 10,13 %	H = 10,28 %.

Daß die Anlagerung von $C_6H_5CH_2$ — an die doppelte Bindung in Δ_2, dem Citronellal-benzyl-karbinol gegenüber, eine Erhöhung des Siedepunktes um 65° ermögliche, ließ Zweifel aufkommen, ob dieser Körper monomolekular sei. Es wurde daher eine Molekulargewichtsbestimmung notwendig, die nach der Gefrierpunktsmethode im Apparat von Beckmann ausgeführt wurde.

1. Bestimmung.

Gefrierpunkt von reinem Benzol = 0,820 g
Abgewogene Substanzmenge = p = 0,4066 g
Menge des Lösungsmittels (Benzol) = L = 9,6866 g
Gefrierpunkt der Lösung:
0,215; 0,210; 0,210; Mittel: 0,210.
Depression = Δ = 0,610.
Daraus berechnet das Molekulargewicht nach der Formel

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot p}{L \cdot \Delta}$$

Berechnet für $C_{24}H_{38}O$:	Gefunden:
338,25	350,0

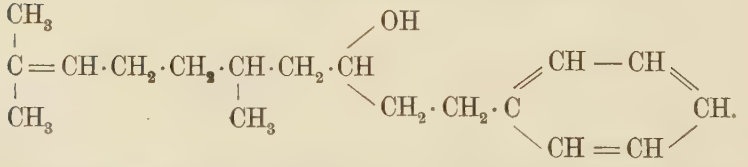
2. Bestimmung.

Gefrierpunkt des reinen Benzols = 0,820 g
Abgewogene Substanzmenge = p = 0,2218 g
Menge des Lösungsmittels (Benzol) = L = 9,6866 g
Gefrierpunkt der Lösung:
0,500; 0,500; 0,500.
Depression = Δ = 0,320.

Gefunden:
364,8.

Das Resultat zeigt, daß der bei 243—244° unter 9 mm Druck siedende Körper monomolekular ist.

8. 2,6-Dimethyl-2-decen-8-ol-10-benzol.



Phenyläthylbromid wurde nach der Methode von Wolfsleben[5]) durch Zulaufenlassen von 1 Molekül Phenäthanol in $1^1/_2$ Molekül Phosphortribromid und vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad dargestellt. Es scheidet sich phosphorige

[5]) Wolfsleben, Diss. 1912.

Säure ab. Man gießt dann auf Eis, äthert aus, schüttelt den Ätherauszug mit Natriumbikarbonat. Das Phenyläthylbromid siedet bei 91° unter 9 mm Druck und hat schwach süßlichen Geruch. Aus 16 g Phenäthanol erhielt man 19 g Bromid.

Die Darstellung des für die Grignardsche Synthese erforderlichen Magnesiumphenyläthylbromids machte keine Schwierigkeiten. Man ließ zu 2,6 g Magnesiumspäne und 100 ccm Äther, nachdem mit Methyljodid aktiviert war, tropfenweise unter Turbinieren 18,5 frisch destilliertes Phenyläthylbromid bei Zimmertemperatur zufließen, wobei lebhafte Reaktion zu beobachten ist, die, wenn allzu stürmisch, mit Wasser abgekühlt werden muß. Nach Beendigung der Reaktion läßt man über Nacht stehen.

Die Zugabe von 15 g Citronellal in die bläuliche Ätherlösung des Phenyläthylmagnesiumbromids unter Turbinieren läßt bei jedem Tropfen den Äther heftig aufkochen. Man erwärmt nun noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, gießt auf Eis, das die Doppelverbindung in weißer Masse ausscheidet, zersetzt mit Salmiak und schwefelsäurehaltigem Wasser, wobei die ätherische Lösung klar und fast farblos wird. Den mit Sodalösung durchgeschüttelten Ätherauszug trocknet man über geglühtem Magnesiumsulfat. Die unter vermindertem Druck vorgenommene Destillation lieferte das Karbinol bei 188—189° und 9 mm als sehr dickes, stark lichtbrechendes farb- und geruchloses Öl von bitterem Geschmack. Ausbeute 70 % der Theorie.

Analyse.

Substanz = 0,1371 g; CO_2 = 0,4144 g; H_2O = 0,1327 g.

Berechnet für $C_{18}H_{28}O$:	Gefunden für:
C = 82,44 %	C = 82,43 %
H = 10,84 %	H = 10,83 %.

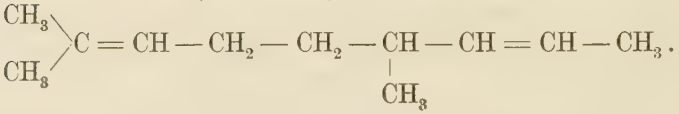
Bei sämtlichen hier durchgeführten Grignard-Synthesen konnte in den erhaltenen Vorläufen mehr oder weniger die Bildung von Isopulegol durch dessen Geruch nachgewiesen werden. Die für die Invertierung des Citronellals zu Isopulegol wohl mögliche Erklärung ist schon bei der Darstellung des 2,6-Dimethyl-2,10-undecadïen-8-ols ausführlich beschrieben worden.

Versuche zur Darstellung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mittels Wasserabspaltung aus ihren durch Grignard-Synthese dargestellten Karbinolen.

Sämtliche Versuche der Wasserabspaltung wurden mit dem 2,6-Dimethyl-2-decen-ol-(8) ausgeführt und sind bei dessen Darstellung ausführlich beschrieben.

I. Aliphatische Reihe.

9. 2,6-Dimethyl-2,7-nonadïen.



Immanuel Splittgerber[1]) hat einige Versuche zur Wasserabspaltung aus dem 2,6-Dimethylnonen-(2)-ol-(8) beschrieben, die jedoch alle einen negativen Erfolg brachten:

1. So wurde das Karbinol mit Zinkchlorid längere Zeit gekocht, darauf mit Wasser verdünnt, wobei man das unveränderte Karbinol zurückerhielt.

2. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat war ebenfalls das Ziel nicht zu erreichen. So bildete sich der Essigsäureester des 2,6-Dimethylnonen-(2)-ol-(8), der einen konstanten Siedepunkt bei 118,5° unter 14 mm Druck zeigte und von Rupe und Splittgerber[2]) näher beschrieben worden ist.

3. Das Behandeln des Karbinols mit wasserfreier Oxalsäure lieferte ein dickes, harzartiges, gelbbraunes Öl.

4. Die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf den Oktenalkohol führte zu einem Glykol, dem 2,6,8-trimethyl-okton-2,8-diol von Rupe und Splittgerber[4]) näher beschrieben.

---

[1]) Splittgerber, Diss. 1906.
[2]) Ber. 40, 3, 2815.
[4]) Ber. 40, 3, 2815.

Die Darstellung des 2,6-Dimethyl-2,7-nonadïens.

Zu 50 g des Karbinols gibt man in Intervallen portionenweise 80 g Phosphorbromid, wobei sich das Reaktionsprodukt unter Entwicklung von Bromwasserstoff und etwas Abscheidung von phosphoriger Säure bald stark erwärmt. Man erhitzt nun im Ölbade etwa 2 Stunden auf 100°, nach welcher Zeit die Reaktion als beendigt anzusehen ist. Es hat sich im Rundkolben phosphorige Säure als orangerote Masse in großer Menge abgeschieden. Man gießt das Reaktionsprodukt auf Eis, äthert das unter Wasser sinkende Bromid aus, wäscht den Ätherauszug mit Natriumbikarbonat und trocknet über geschmolzenem Chlorcalcium oder Magnesiumsulfat.

Nach Abdestillieren des Äthers beträgt die Ausbeute an rohem Bromid 65 g oder 95 % der Theorie. Eine im Vakuum vorgenommene Destillation des Bromids brachte einen etwas unregelmäßigen Übergang. Die Hauptmenge zeigte den Siedepunkt bei 110—112° unter 9 mm Druck. Da das Bromid bei wiederholter Destillation sich als unbeständig erwies und Bromwasserstoff verlor, wurde bei den späteren Versuchen der Bromwasserstoffabspaltung das rohe, nicht destillierte Produkt verwendet, das gute Ausbeuten lieferte.

65 g des Bromids wurden mit Natriumalkoholat, das aus 18 g Natrium und 250 ccm käuflichem Äthylalkohol hergestellt war, versetzt. Man erhitzt nun das Reaktionsgemisch mit Siedesteinchen und aufgesetztem Kühler ungefähr 2 Stunden auf dem Babotrichter. Es hat eine starke Abscheidung von Natriumbromid stattgefunden. Der nun mit Alkohol gemischte, ungesättigte Kohlenwasserstoff wird mit Wasserdampf übergetrieben. Der aus dem wäßrigen Alkohol sich leicht ausscheidende Körper wird einige Male mit Äther extrahiert, der Ätherauszug mit Wasser tüchtig gewaschen und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Die nun vorgenommene Destillation ergab den ungesättigten Kohlenwasserstoff bei 61—62° unter 9 mm Druck siedend und in den meisten Fällen schon halogenfrei. Von Halogenspuren läßt sich das 2,6-Dimethyl-2,7-nonadïen durch Destillation mit einigen Stückchen metallischen Natriums ohne jegliche Zersetzung und wenig Verharzung befreien.

Der Halogennachweis wurde bei sämtlichen Kohlenwasserstoffen mit der Beilsteinschen Probe geführt, indem man bei Erhitzen der Substanz mit Kupferoxyd am Platindraht in der Bunsenschen Flamme die Flammenfärbung beobachtete.

Das 2,6-Dimethyl-2,7-nonadïen ist ein farbloses, lichtbrechendes und leicht bewegliches Öl von angenehm süßlichem, limonenartigem Geruch und bitterem Geschmack. In den gebräuchlichen organischen Solventien ist dasselbe mit Ausnahme von Alkohol leicht löslich. Bei längerem Stehen unter Korkverschluß nimmt der ungesättigte Kohlenwasserstoff den Sauerstoff der Luft auf, wodurch sein Geruch geändert und der verschließende Kork durch Ozonbildung gebleicht wird. Die Ausbeute beträgt 30 g oder 70 % der Theorie.

Analyse.

Substanz = 0,2124 g; CO_2 = 0,6764 g; H_2O = 0,2532 g.

Berechnet für $C_{11}H_{20}$:	Gefunden:
C = 86.76 %	C = 86,85 %
H = 13,24 %	H = 13,33 %.

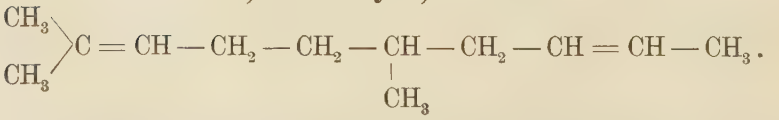
Physikalische Bestimmungen.

$d_4^{20} = 0{,}7730.$

Polarisation.

α_C	α_D	α_E	α_F
— 6,28	— 8,00	— 9,50	— 12,50
$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
— 8,12	— 10,37	— 12,29	— 16,17
$[M]_C^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[M]_E^{20}$	$[M]_F^{20}$
— 12,36	— 16,15	— 18,50	— 24,60

10. 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen.



Folgende Versuche, Wasser abzuspalten, wurden mit dem 2,6-Dimethyl-(2)-decen-ol-(8) angestellt.

I. Versuch.

Das 2,6-Dimethyl-(2)-decen-ol-(8) wurde unter gewöhnlichem Druck im Ölbad der Destillation unterworfen. Eine darauf folgende Vakuumdestillation ergab das unveränderte Karbinol mit wenig Harz und Zersetzungsgeruch.

II. Versuch.

20 g des Karbinols wurden 24 Stunden mit einem großen Überschuß 20 %iger Schwefelsäure auf der Schüttelmaschine geschüttelt, darauf ausgeäthert und mit Soda neutralisiert. Bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes erhält man hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Ein kleiner Teil gab einen hochsiedenden Körper mit unregelmäßigem Übergang, der nicht weiter untersucht wurde, wahrscheinlich aber, wie von Rupe und Splittgerber[5]) beim Methylderivat gefunden, als ein unreines Glykol anzusehen war.

III. Versuch.

Man versuchte mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat zur Wasserabspaltung zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde mit dem 2—3fachen Volumen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat das Äthylkarbinol am Steigrohr 3 Stunden gekocht. Es resultiert ein in der Hauptmenge bei 124° und 10 mm übergehendes angenehm riechendes farbloses Öl. Die Reaktion hatte quantitativ das Azetylderivat gebildet. Zur Abspaltung der Essigsäure wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Unter dem Siedepunkt des Azetylderivates ging ein geringer Teil über, nach dessen Geruch auf etwas abgespaltene Essigsäure zu schließen war. Die Hauptmenge destillierte bei 245—247°. Eine darauf vorgenommene Vakuumdestillation ergab fast quantitativ das unveränderte Azetylderivat.

Zur Abspaltung der Essigsäure wurde darauf mit einem Teil Natronlauge und 2 Teilen Wasser auf dem Babotrichter, bei aufgesetztem Kühler, 3 Stunden erhitzt. Die Prüfung auf

---

[5]) l. c.

Essigsäure mit Schwefelsäure ergab nur eine minimale Menge, während das Reaktionsprodukt in der Hauptmenge den angenehmen Geruch des Azetylderivates behielt.

Man isolierte das Azetylderivat mit verdünnter Schwefelsäure und verseifte dasselbe mit der gleichen Menge alkoholischen Kalis (2 Teile Methylalkohol und 1 Teil KOH) und der gleichen Menge Alkohol durch Erhitzen des Kolbens auf dem Wasserbad unter Rückfluß, stumpfte hierauf mit verdünnter Schwefelsäure die Kalilauge ab, trieb mit Wasserdampf über, ätherte aus, trocknete über Chlorkalzium und destillierte im Vakuum. Es resultiert fast ausschließlich unverändertes Karbinol.

IV. Versuch.

20 g 2,6-Dimethyl-(2)-decen-ol-(8) wurden mit 10 g entwässerter Oxalsäure gemischt und im Ölbade während 3 Stunden unter lebhaftem Durchleiten eines Wasserstoffstromes einer Temperatur von 130—140° ausgesetzt, um dadurch eine Wasserabspaltung zu erzielen. Bald nach Beginn gab sich eine Reaktion durch Bildung von Bläschen zu erkennen, und die Flüssigkeit wurde bald gelbbraun gefärbt und dick ölig. Im Kühlrohr hatte sich Wasser festgesetzt, und nach dem Erkalten kristallisierte aus dem Reaktionsgemisch Oxalsäure aus, was einen deutlichen Beweis einer Wasserabspaltung lieferte. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf in wenig Wasser gegossen, mit Natronlauge und Soda neutralisiert und mit Wasserdampf übergetrieben. Nur ein kleiner Teil war Wasserdampfflüchtig, der, in Äther aufgenommen und über Chlorkalzium getrocknet, den bei 80—81° unter 9 m Druck siedende Kohlenwasserstoff in geringer Menge lieferte, während der größte Teil als dickes braunes Öl wahrscheinlich als Oxalsäureester zurückblieb.

V. Versuch.

Auf einem Drahtnetz wurde ein Teil des Äthylkarbinols mit 2 Teilen 85%iger Ameisensäure, die zusammen 2 Schichten bildeten, gelinde erwärmt. Bald darauf traten lebhafte Bläschen auf, und es löste sich das Karbinol zu einem homogenen Gemenge.

Nach 2 Stunden war die Flüssigkeit trübe geworden, und es schieden sich eine Menge Öltropfen aus. Das Reaktionsprodukt wurde nun in Wasser gegossen, ausgeäthert und über Chlorkalzium getrocknet. Eine Destillation ergab fast quantitativ einen bei 123—124° unter 11,5 mm konstanten farblosen Übergang des Formylderivates. Darnach hatte sich kein Wasser abgespalten, sondern es war eine vollkommene Veresterung eingetreten.

VI. Versuch.

Nach einem von Klages und Sautter[6]) angegebenen Verfahren zur Darstellung eines homologen aromatischen Kohlenwasserstoffes, von dem in dieser Arbeit noch die Rede sein wird, das durch Überführung des Karbinols zum Dichlorid und daraus folgende Chlorwasserstoffabspaltung zum ungesättigten Kohlenwasserstoff zu gelangen sucht, wurden mit dem Äthylkarbinol mehrere Proben angestellt.

20 g 2,6-Dimethyl-2-decen-ol-(8) wurden in ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt, was mehrere Stunden in Anspruch nahm. Nach 24stündigem Stehen wurde mit Eiswasser gewaschen und die mit Chlorkalzium getrocknete ätherische Lösung von Äther befreit. Das zurückbleibende gelbliche Öl wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Pyridin 6 Stunden auf dem Babotrichter zum starken Sieden erhitzt. Das überschüssige Pyridin wurde darauf an Salzsäure gebunden, das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, der Ätherauszug mit verdünnter Salzsäure gewaschen und über Potasche getrocknet. Man erhält fast quantitativ unverändertes vollständig halogenfreies Karbinol zurück.

VII. Versuch.

Nachdem das Verfahren von Klages und Sautter[7]) für den homologen aliphatischen Kohlenwasserstoff keinen Erfolg zeitigte, versuchte man auf andere Weise zum Chlorid zu ge-

---

[6]) Ber, 39. II, 1939.

[7]) l. c.

langen. Zu diesem Zwecke wurden 25 g (etwa 1 Mol.) Phosphorpentachlorid mit niedrig siedendem Benzin überschichtet und unter Umschütteln tropfenweise in kleinen Intervallen 20 g (1 Mol.) Äthylkarbinol eingetragen, wobei eine heftige Reaktion unter Blasenbildung und Chlorwasserstoffentwicklung eintrat. Darauf erhitzte man für kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbad mit aufgesetztem Kühler, um das noch ungelöste Phosphorpentachlorid in Lösung zu bringen. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eiswasser im Scheidetrichter nimmt man in Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung kräftig mit verdünnter Natriumbikarbonatlösung durch und trocknet über Chlorkalzium. Aus der vorgenommenen Destillation resultiert im allgemeinen ein unregelmäßiger Übergang, der zeigt, daß das Chlorid nicht beständig ist. Zwischen 127—129° unter 14 mm Druck ist ein etwas konstanter Übergang zu beobachten. Ein größerer Teil bleibt bei der Destillation als Harz zurück.

VIII. Versuch.

Darstellung des 2,6-Dimethyl-2,8-decadïens.

Bei der Durchführung der Substitution der Hydroxylgruppe durch Brom mittels Phorphortribromid stieß man anfangs auf große Schwierigkeiten, da die Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum wie beim Chlorid in Versuch VII in der Hauptmenge einen unregelmäßigen Übergang gab, während nur ein kleiner Teil eine konstante Destillation mit dem für das Bromid erwarteten Siedepunkte lieferte. Die Ausbeute an reinem Bromid konnte jedoch bei den späteren Versuchen auf 60 % der Theorie verbessert werden. Es stellte sich aber bei wiederholt vorgenommenen Vakuumdestillationen heraus, daß das Bromid nicht beständig ist, daß eine Abspaltung an Bromwasserstoff stattfindet, die den unregelmäßigen Siedepunkt bedingt; denn es konnte bei der Behandlung mit Pyridin und anderen Bromwasserstoff abspaltenden Mitteln das ganze mit Phosphortribromid behandelte Reaktionsprodukt in den gesuchten ungesättigten Kohlenwasserstoff übergeführt worden.

Bei dem tropfenweisen Zugeben von 30 g Phosphortribromid

(1 Mol.) zu 20 g Karbinol (1 Mol.) tritt unter starker Erwärmung bald Trübung der Lösung auf. Man erhitzt nun 3—4 Stunden im Ölbad auf 100°, wobei das Reaktionsprodukt phosphorige Säure in reichlicher Menge an den Wänden des Rundkolbens als orange-rote Masse anschlägt. Man gießt nun auf Eis, äthert unter Zusatz von Kochsalz aus, filtriert von phosphoriger Säure ab, wäscht den Ätherauszug mit Natriumbikarbonat und trocknet über Chlorkalzium.

Der vom Äther befreite Rückstand bildet ein rötliches, dickflüssiges, geruchloses Öl und gibt im Vakuum destilliert einen unregelmäßigen Übergang von 9 g bei 82—119° unter 10 mm Druck, der über Wasser schwimmt, bei 120—124° und 10 mm Druck eine konstante Destillation von 13 g, welche im Wasser untersinkt. Das reine Bromid zeigt den Siedepunkt von 122—124° unter 10 mm Druck. Die Gesamtausbeute an Bromidgemisch beträgt 75—80 %. Als Rückstand bleibt wenig Harz zurück.

Methode der Bromwasserstoffabspaltung.

Die Bromwasserstoffabspaltung wurde mit mehreren Abspaltmitteln durchgeführt:

a) Mit Pyridin.

Durch fünfstündiges Erhitzen auf dem Babotrichter mit der gleichen Gewichtsmenge Pyridin wurde aus dem Bromid quantitativ Bromwasserstoff abgespaltet. Bald nach dem Erwärmen scheidet sich unter starkem Aufschäumen bromwasserstoffsaures Pyridin aus. Gegen das Ende der Reaktion bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere der erwartete ungesättigte Kohlenwasserstoff, die untere das bromwasserstoffsaure Pyridin ist. Man treibt nun mit Wasserdampf über, äthert aus, wäscht den Ätherauszug zuerst mit Salzsäure zur Entfernung des Pyridins, dann mit Sodalösung und trocknet über Pottasche. Die Destillation unter vermindertem Druck liefert den bei 81—82° unter 9 mm Druck siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoff mit wenig Harz.

Ausbeute:

Aus 20 g Karbinol wurden so 13 g 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen oder 70—75 % der Theorie erhalten.

b) Mit Natriumalkoholat.

Da das 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen in Alkohol schwer löslich ist und seine Löslichkeit bei Wasserzusatz noch stärker herabgesetzt wird, wurden zur Abspaltung von Bromwasserstoff Versuche mit Natriumalkohol angestellt, die zu sehr guten Resultaten führten.

Für das Natriumalkoholat wurden 15 g Natrium (auf 1 Mol. Bromid 3 Atome Natrium berechnet) in 200 ccm käuflichen Alkohol in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 50 g rohen Bromids wurde mit Siedesteinchen auf dem Babotrichter erhitzt. Nach einiger Zeit geht die Reaktion sehr heftig an, und unter starkem Aufschäumen scheidet sich eine große Menge Natriumbromids ab. Nach 5 Stunden ist die Abspaltung beendet. Die nun gelblich aussehende Flüssigkeit, die eine große Menge Kohlenwasserstoff ausscheidet, wird mit Wasserdampf behandelt, wobei im Destillationskolben nur Spuren von Harz zurückbleiben. Der Ätherauszug wird mit Wasser zur Entfernung von Alkohol gewaschen und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation liefert das bei 81—82° unter 9 mm Druck siedende 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen in 80—85 % Ausbeute.

Diese Methode der Bromwasserstoffabspaltung wurde in dieser Arbeit mit Vorliebe angewendet, da man durch sie die Körper fast immer halogenfrei und in bester Ausbeute erhielt, während die Abspaltung mit Pyridin weniger gute Ausbeuten lieferte und die Entfernung des Überschusses an Pyridin mehr Zeit und Arbeit in Anspruch nahm.

c) Mit alkoholischem Kali.

Auf ein Molekül Bromid ließ man $2^1/_2$—3 Moleküle alkoholisches Kali, bereitet aus 1 kg Methylalkohol und 500 g Ätzkali, unter Erhitzen zum gelinden Sieden einwirken. Nach 5 Stunden wird mit Wasserdampf übergetrieben, wobei etwas

Harz zurückbleibt. Der Ätherauszug wird mit Wasser durchgeschüttelt und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Es resultiert der bei 81—82° unter 9 mm Druck siedende ungesättigte Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 65 % der Theorie. Das alkoholische Kali hat demnach bei der Abspaltung verharzend gewirkt.

d) Mit Natriumazetat und Eisessig.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff versuchte man, indem man auf 1 Mol. Bromid $2^1/_2$—3 Mol. Natriumacetat in Essiglösung 3 Stunden zum gelinden Sieden erhitzte. Es scheidet sich Natriumbromid in reichlicher Menge aus. Das mit Wasserdampf übergetriebene Reaktionsprodukt wird neutralisiert und der Ätherauszug über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation unter vermindertem Druck lieferte nur wenig Kohlenwasserstoff. Die Hauptmenge destillierte bei 122—124° und 10 mm, welche Fraktion bei Versuch III näher beschrieben ist.

Das 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen siedet, wie schon erwähnt, bei 81—82° unter 9 mm Druck; es ist ein farbloses, stark lichtbrechendes dünnflüssiges Öl, von angenehmem, schwach süßlichem Geruch. In den gewöhnlichen organischen Solventien ist es, mit Ausnahme von Alkohol, leicht löslich. Bei längerem Stehen unter Korkverschluß bleicht es den Kork.

Analyse.

Substanz = 0,1582 g; CO_2 = 0,5026 g; H_2O = 0,1895 g.

Berechnet für $C_{12}H_{22}$:	Gefunden für:
C = 86,66 %	C = 86,63 %
H = 13,34 %	H = 13,40 %.

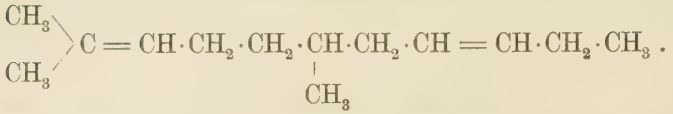
Physikalische Bestimmungen.

$d_4^{20} = 0{,}7813.$

Polarisation:

$\alpha_D = -5{,}17$; $[\alpha]_D^{20} = -6{,}64$; $[M]_D^{20} = -11{,}03.$

11. 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen.



Zur Darstellung dieses Körpers läßt man in der Kälte auf 40 g des Propylkarbinols 65 g Phosphortribromid einwirken. Schon beim Zugeben der ersten Portionen tritt starke Erwärmung auf. Die Fortsetzung der Reaktion gibt sich durch zunehmende Trübung infolge von Abscheidung phosphoriger Säure zu erkennen. Zur Vollendung der Umsetzung erwärmt man das Reaktionsgemisch noch $2^1/_2$ Stunden im Ölbad auf 100°, wobei sich phosphorige Säure in reichlicher Menge abscheidet. Man gießt nun auf Eis, extrahiert mit Äther, schüttelt mit Natriumbikarbonat tüchtig durch und trocknet über Chlorkalzium. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt ein rötliches syrupdickes, geruchloses Öl. Dasselbe wird im Vakunm der Wasserstrahlpumpe vollständig von Äther befreit und ohne vorherige Destillation weiter verarbeitet. Auf solche Weise erhält man 48 g Rohprodukt.

Zur Bromwasserstoffabspaltung wurden 48 g des Bromids mit aus 12 g Natrium in dem dazu notwendigen Alkohol hergestellten Natriumalkoholat unter Zugabe von Siedesteinchen auf dem Babotrichter während 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Bei reichlicher Abscheidung von Natriumbromid trennt sich der gebildete ungesättigte Kohlenwasserstoff in einzelnen Öltropfen von der alkoholischen Lösung. Man treibt mit Wasserdampf über, äthert aus, wäscht den Ätherauszug mit Wasser nach und trocknet über geglühtem Magnesiumsulfat. Im Destillierkolben bleibt nur wenig Harz zurück. Die Destillation unter Minderdruck ergab das 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen bei 90—91° und 8 mm Druck siedend in fast quantitativer Ausbeute.

Der Kohlenwasserstoff ist ein klares, stark lichtbrechendes und dünnflüssiges Öl, das nur einen ganz zarten Geruch gegenüber den vorher beschriebenen Kohlenwasserstoffen besitzt. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist er mit Ausnahme von Alkohol leicht löslich. Er nimmt wie seine Homo-

logen nach längerem Stehen in nicht luftdicht verschlossenem Raume Sauerstoff auf.

Analyse.

Substanz = 0,1706 g; CO_2 = 0,5417 g; H_2O = 0,2075 g.

Berechnet für $C_{13}H_{24}$:	Gefunden für:
C = 86,57 %	C = 86,60 %
H = 13,43 %	H = 13,60 %.

Physikalische Bestimmungen:

$d_4^{20} = 0{,}7873.$

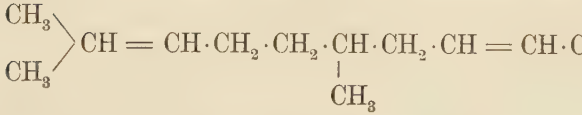
Polarisation:

α_C	α_D	α_E	α_F
— 4,08	— 5,22	— 6,24	— 8,24
$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
— 5,22	— 6,68	— 7,98	— 10,55
$[M]_C^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[M]_E^{20}$	$[M]_F^{20}$
— 9,40	— 12,03	— 14,38	— 19,01

Refraktion:

n	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
n_D = 1,449 03	61,29	60,95	62,10	62,77	1,14	1,82	Berechnet
n_α = 1,446 14	61,87	61,52	62,70	63,42	1,18	1,90	Gefunden
n_β = 1,456 02					Differenz		
n_γ = 1,462 15	0,58	0,57	0,60	0,65	0,04	0,08	ME
	0,25	0,24	0,26	0,28	+ 3 %	+ 4 %	ΣE

12. 2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatriën.



$$(CH_3)_2CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH = CH_2.$$

Man läßt auf 50 g 2,6-Dimethyl-undecadiën(2,10)-ol-(8) 75 g Phosphortribromid in Portionen zufließen, wobei starke Erwärmung des Reaktionsgemisches eintritt, welche jedoch nicht anhält. Nun erwärmt man im Ölbad, das mit einem Thermo-

regulator konstant auf 100° gehalten wird, während 3 Stunden. Es scheidet sich dabei phosphorige Säure als rötlich-gelbe Masse in reichlicher Menge aus. Man gießt das Reaktionsprodukt alsdann auf Eis zur Zersetzung von überschüssigem Phosphortribromid und behandelt den Ätherauszug auf die gleiche Weise wie früher. Das so dargestellte Bromid ist ein rötlich-braunes, dickflüssiges Öl, das zur Entfernung von Harz im Vakuum destilliert wurde.

Zur Bromwasserstoffabspaltung kocht man das Bromid in den Mengenverhältnissen von 1 Molekül Bromid zu 3 Molekülen Natriumalkoholat auf dem Babotrichter. Nach reichlicher Abscheidung von Natriumbromid, das nach dreistündigem Kochen erreicht wird, ist die Abspaltung vollständig. Man treibt zur Befreiung von Harz den gebildeten Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf über und extrahiert mit Äther. Den mit Wasser nachgewaschenen Ätherauszug trocknet man über geglühtem Magnesiumsulfat.

Sowohl bei Überführung des Karbinols in das Bromid als auch des letzteren in den ungesättigten Kohlenwasserstoff erhält man eine schlechtere Ausbeute und Bildung von Harz in größeren Mengen, wenn man bei beiden Reaktionen zu stark erwärmt. Es scheint, daß die durch Kondensation von Citronellal mit Allylbromid in das Molekül gebrachte zweite Doppelverbindung leichter eine Verharzung zuläßt, als bei dem gesättigten Propylderivat zu beobachten ist. Bei exaktem Arbeiten kann eine Ausbeute von 65 % der Theorie an reinem Kohlenwasserstoff erreicht werden.

Das 2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatriën einige Male im Willstädterkolben destilliert, hat bei etwas Vor- und Nachlauf den Siedepunkt bei 94—95° unter 8 mm Druck; es ist ein wasserklares, leichtbewegliches, lichtbrechendes Öl von süßlichem Geruch und bitterem Geschmack. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol, löslich. Längere Zeit an der Luft gelassen, nimmt der Kohlenwasserstoff Sauerstoff auf.

Analyse.

Substanz = 0,1533 g; CO_2 = 0,4927 g; H_2O = 0,1706 g.

Berechnet für $C_{13}H_{22}$:	Gefunden für:
C = 87,56 %	C = 87,65 %
H = 12,44 %	H = 12,45 %.

Physikalische Bestimmungen.

$d_4^{20} = 0{,}8005$.

Polarisation:

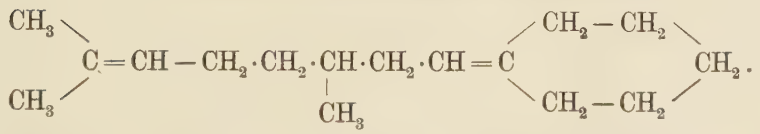
α_C	α_D	α_E	α_F
— 6,30	— 8,10	— 9,88	— 13,54
$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
— 7,87	— 10,12	— 12,34	— 16,92
$[M]_C^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[M]_E^{20}$	$[M]_F^{20}$
— 14,02	— 18,03	— 21,99	— 30,15

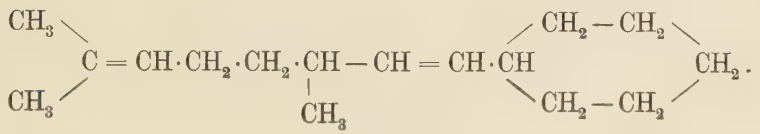
Refraktion:

n	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_D = 1{,}472\,61$	60,83	60,45	61,69	62,42	1,23	1,96	Berechnet
$n_\alpha = 1{,}468\,87$	62,40	61,98	63,47	64,40	1,49	2,42	Gefunden
$n_\beta = 1{,}482\,16$					Differenz		
$n_\gamma = 1{,}490\,40$	1,57	1,53	1,78	1,98	0,26	0,46	ME
	0,88	0,85	0,99	1,11	+ 21 %	+ 23 %	ΣE

II. Aromatische Reihe.

13. 2,6-Dimethyl-2,8(7)-octadïen-8-cyclohexan.

I. 

II. 

Die Darstellung des Bromids gelingt auf analoge Weise wie bei den Derivaten der aliphatischen Reihe. Man geht von 50 g Karbinol und 60 g Phosphortribromid aus. Schon beim portionenweisen Zugeben des Phosphortribromids in der Kälte scheidet sich unter starker Reaktionswärme etwas phosphorige Säure als gelbe Masse aus. Nach dreistündigem Erhitzen im Ölbad auf 100° ist die Umsetzung vollständig. Auf gewohnte Art erhält man das unter Wasser sinkende Bromid als sirupdickes gelblichrotes Öl, das nicht destilliert wurde. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt an 59—60 g.

Die Abspaltung des Bromwasserstoffes wurde sowohl mit Pyridin als auch mit Natriumalkoholat durchgeführt.

Der Kohlenwasserstoff wird nach 5stündigem Erhitzen mit der gleichen Gewichtsmenge Pyridin erhalten. Bald nach dem Erwärmen tritt so heftige Reaktion ein, unter Aufschäumen und starker Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Pyridin, so daß man die Flamme für kurze Zeit entfernen muß. Mit überhitztem Wasserdampf ist der Kohlenwasserstoff wenig mehr flüchtig. Es tritt dabei nur Verharzung ein.

Das 2,6-Dimethyl-2,8(7)-octadien-8-cyclohexan siedet bei 142—143° unter 9 mm Druck. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches und lichtbrechendes Öl mit wenig Geruch und Geschmack. In Alkohol und Eisessig ist dasselbe schwer, in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroïn, Benzol, Chloroform und Äther leicht löslich. Da der Kohlenwasserstoff mit Natrium unter vermindertem Druck sich ohne Verharzung destillieren läßt, ist er von etwaigen Halogenenspuren leicht zu befreien. Die Ausbeute ist 38 g oder 85% der Theorie.

Analyse.

Substanz = 0,1886 g; CO_2 = 0,5984 g; H_2O = 0,2145 g.

Berechnet für $C_{16}H_{28}$:	Gefunden für:
C = 87,19%	C = 87,07%
H = 12,81%	H = 12,72%.

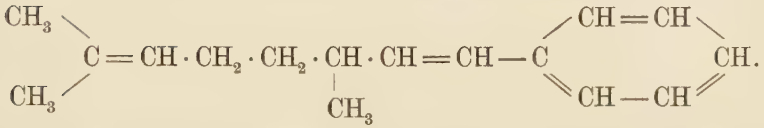
Physikalische Bestimmungen.

$d_4^{20} = 0{,}8468$.

Polarisation:

α_C	α_D	α_E
— 4,26	— 5,42	— 6,48
$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$
— 5,03	— 6,40	— 7,65
$[M]_C^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[M]_E^{20}$
— 11,08	— 14,10	— 16,85

14. 2,6-Dimethyl-2,7-octadien-8-benzol.



Dieser Kohlenwasserstoff ist von Klages und Sautter[1]) dargestellt worden, indem sie das Karbinol in das Dichlorid überführten und aus diesem Chlorwasserstoff abspalteten. Bei exaktem Studium der vorgenommenen Destillationen konnten nicht übereinstimmende Resultate, wie von Klages und Sautter angegeben, erhalten werden. Aus diesem Grunde wurde die Darstellung sowohl nach der Klages'schen Methode wiederholt, als auch dieselbe in analoger Weise wie bei dem Cyclohexanderivat durchgeführt.

I. Darstellung aus dem Bromid.

50 g 2,6-Dimethyl-octen-(2)-8-ol-8-benzol werden mit 60 g Phosphortribromid 3 Stunden im Ölbad einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Nach reichlicher Abscheidung von phosphoriger Säure gießt man auf Eis und schüttelt das erhaltene Bromid tüchtig mit Wasser durch. Der mit Natriumbikarbonat nachgewaschene Ätherauszug wird über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das von Äther befreite Bromid stellt ein syrupdickes, rötliches Öl dar, das sich nur unter Verlust destillieren läßt. Die Ausbeute beträgt 56 g oder 88 % der Theorie.

[1]) Ber. 39 II, 1939.

Nach dreistündigem Erhitzen von 50 g des rohen Bromids auf dem Babotrichter mit 10 g Natrium, das mit dem gerade notwendigen Quantum käuflichen Äthylalkohol in Lösung gebracht war, hat sich genügend Natriumbromid abgeschieden, und die Abspaltung von Bromwasserstoff ist beendigt. Da der resultierende Kohlenwasserstoff nicht mehr recht wasserdampfflüchtig ist, neutralisiert man mit Salzsäure, extrahiert mit Äther, schüttelt den Ätherauszug zur Entfernung von Alkohol einige Male mit viel Wasser durch und trocknet über geglühtem Magnesiumsulfat. An Ausbeute erhält man 32 g eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen als mäßig dünnflüssiges Öl, was gleich ist einer Ausbeute der Theorie von 85%.

Bei der ersten Destillation unter vermindertem Druck konnte der von Klages und Sautter angegebene Siedepunkt 152° bei 9,5 mm Druck als konstanter Übergang nicht erhalten werden, sondern es entsteht eine unregelmäßige, vollständig halogenfreie Substanz zwischen 135—154° bei 9 mm Druck. Zwischen 139—142° und 150—154° beobachtete man konstantere Fraktionen. Erst nachdem man auf analoge Weise größere Mengen an Kohlenwasserstoff dargestellt hatte, konnte an eine systematische Fraktionierung herangetreten werden. Der unregelmäßige Übergang wurde als ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe angesehen.

Daß bei der direkten Synthese des Kohlenwasserstoffes ein zweiter niedriger siedender Körper entsteht, ist von Klages und Sautter vollständig übersehen worden. Sie fanden zwar beim Erhitzen des Karbinols mit Oyalsäure einen isomeren Kohlenwasserstoff, der den Siedepunkt bei 139—140° bei 10 mm Druck zeigte und dessen optische Untersuchung eine Rechtsdrehung ergab. Sie sprachen diesen Kohlenwasserstoff als ein Derivat des Limonens an, in dem sich unter Ringschluß Wasser abspaltete.

Die Ansicht, daß bei der Bromwasserstoffabspaltung mit Natriumalkoholat die Doppelbindung im Kohlenwasserstoff verlegt oder ein Teil in die zyklische Form übergeführt werden könne, erwies sich als hinfällig, als man durch fünfstündiges

Kochen des Bromids mit der gleichen Gewichtsmenge Pyridin ein Gemisch der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe erhielt.

Die systematische Fraktionierung verlangte über 20 Vakuumdestillationen, welche fast durchweg im Claisekolben über Glasperlen durchgeführt wurden. Es resultieren neben etwas Mischfraktionen in gleichen Mengenverhältnissen zwei Körper, und zwar ein zyklischer und der gesuchte Kohlenwasserstoff.

A. Zyklischer Kohlenwasserstoff.

Dieser bildet eine bei 131—132° unter 9 mm Druck übergehende konstante Fraktion, welche, optisch untersucht, eine starke Rechtsdrehung zeigt.

Es ist zweifellos, daß Klages und Sautter bei ihrem Kochen mit Oxalsäure erhaltenen Körper vom Siedepunkt 139—140° und 10 mm Druck zum größten Teil den zyklischen Körper vor sich hatten, der jedoch durch ziemlich viel hochsiedenden Kohlenwasserstoff des Zitronellalderivates verunreinigt war. Es konnte nämlich in dieser Arbeit eine fast täuschend konstante Fraktion bei 139—140° und 9 mm Druck beobachtet werden, die wiederholt fraktioniert, sich als ein Gemisch von wenig hochsiedendem und viel niedrig siedendem Körper erwies. Für die Richtigkeit der hier angegebenen Daten spricht auch die höhere Drehung. Klages und Sautter fanden bei dem Siedepunkt 139—140° und 10 mm Druck für die D-Linie eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = +17°$, während für den reineren zyklischen Körper vom Siedepunkt 131—132° und 9 mm Druck eine solche von $[\alpha]_D = +24{,}49°$ festgestellt wurde (s. opt. Teil).

Der zyklische Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, geruchloses, dünnflüssiges und stark lichtbrechendes Öl und in den gebräuchlichen organischen Solventien mit Ausnahme von Alkohol leicht löslich. Die Ausbeute beträgt 15 g.

Analyse.

Substanz = 0,1478 g; CO_2 = 0,4861 g; H_2O = 0,1376 g.

Berechnet für $C_{16}H_{22}$:	Gefunden für:
C = 89,63 %	C = 89,70 %
H = 10,37 %	H = 10,41 %.

Physikalische Bestimmungen.

$d_4^{20} = 0{,}9255.$

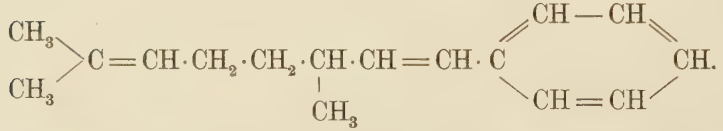
Polarisation.

α_C	α_D	α_E	α_F
+ 17,32	+ 22,66	+ 27,56	+ 35,80
$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
+ 18,71	+ 24,49	+ 29,77	+ 38,68
$[M]_C^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[M]_E^{20}$	$[M]_F^{20}$
+ 40,06	+ 52,45	+ 63,76	+ 82,84

Refraktion.

n	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_D = 1{,}526\,61$	69,81	69,38	70,83	71,71	1,45	2,34	Berechnet 4 F
$n_\alpha = 1{,}521\,54$	71,10	70,52	72,20	73,22	1,68	2,70	Gefunden
					Differenz		
$n_\beta = 1{,}536\,43$	1,29	1,14	1,37	1,50	0,23	0,36	M E
$n_\gamma = 1{,}545\,47$	0,60	0,53	0,64	0,70	+ 16 %	+ 15,8 %	Σ E

B. Das 2,6-Dimethyl-2,7-octodïen-8-benzol.



Dieser liefert bei 151—152° unter 9 mm Druck einen konstanten Siedepunkt. Optisch untersucht zeigt dieser Kohlenwasserstoff eine starke Linksdrehung.

Mit wenig Abweichung erhält man die gleichen Daten, wie sie von Klages und Sautter[2]) angegeben sind. Es ist ein farbloses, geruchloses, mäßig dünnflüssiges und stark lichtbrechendes Öl mit wenig Geschmack. Im Alkohol ist es schwer, in den übrigen gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich. Die Ausbeute beträgt 13 g.

[2]) Ber. 39, II, 1940.

Analyse.

Substanz = 0,1198 g; CO_2 = 0,3945 g; H_2O = 0,1118 g.

Berechnet für $C_{16}H_{22}$:	Gefunden für:
C = 89,67 %	C = 89,81 %
H = 10,37 %	H = 10,44 %.

Physikalische Bestimmungen.

$d_4^{20} = 0{,}8957.$

Polarisation:

α_C	α_D	α_E	α_F
— 43,06	— 56,64	— 69,28	— 96,8
$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
— 48,07	— 63,24	— 77,35	— 108,10
$[M]_C^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[M]_E^{20}$	$[M]_F^{20}$
— 103,0	— 135,4	— 165,7	— 231,5

Refraktion:

$n_D = 1{,}528\,49.$

Gefunden = M_D = 73,68.

Berechnet = M_D = 71,55;

ME = 2,13;

ΣE = 0,99.

II. Die Darstellung nach Klages und Sautter.[3])

Da Klages und Sautter bei ihrer Darstellung des 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol die Bildung des zyklischen Kohlenwasserstoffes nicht beobachteten, sondern eine Ausbeute von 92 % der Theorie an hochsiedendem Körper feststellten, versuchte man auf gleiche Weise, zu dem genannten Kohlenwasserstoff zu gelangen, um dadurch der großen Arbeit der Fraktionierung enthoben zu sein.

Zu diesem Zwecke wurden einige Proben von je 20 g des Karbinols in ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit ge-

[3]) Ber. 39, II, 1939.

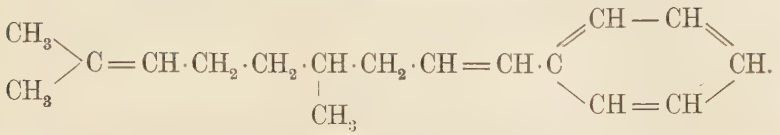
trocknetem Salzsäuregas gesättigt. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, und das unter Wasser sinkende Dichlorid ausgeäthert und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet.

Das von Äther befreite Dichlorid wurde zur Chlorwasserstoffabspaltung 5 Stunden mit derselben bis doppelten Gewichtsmenge getrocknetem Pyridin erhitzt und der sich gebildete Kohlenwasserstoff auf analoge Weise wie früher isoliert.

Die Destillationen bestätigten jedoch nicht die Angaben von Klages und Sautter, sondern zeigten einen unregelmäßigen Übergang zwischen 140—156° bei 8,5 mm Druck. Ein großer Teil destillierte bei 151—152°. Eine Prüfung auf Halogen mit der Beilsteinschen Probe lieferte einen sehr starken Halogengehalt. Zur Entfernung des Halogens wurde die ganze Fraktion mit Natriumalkohol 3 Stunden auf dem Babotrichter erhitzt. Da auch dann der Kohlenwasserstoff nicht chlorfrei war, destillierte man das Ganze über metallischem Natrium. Nach mehrmaligem Destillieren erhielt man, wie schon aus der ersten Destillation ersichtlich, die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe. Etwa ein Drittel war in die zyklische Form übergegangen, während der gesuchte Kohlenwasserstoff bei dem Siedepunkt 151—152° und 9 mm Druck fast zwei Drittel ausmachte.

Es ist rätselhaft, wie Klages und Sautter bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes die Bildung des zyklischen Körpers nicht beobachten konnten, sondern eine geradezu prächtige Ausbeute von 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol erhielten. Das dürfte jedoch feststehen, daß der von ihnen dargestellte Körper nicht vollständig halogenfrei war, denn sie erhielten für die D-Linie eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -65{,}11°$, während in dieser Arbeit nach wiederholter Fraktionierung nur eine solche von $[\alpha]_D = -63{,}24°$ erreicht werden konnte.

15. 2,6-Dimethyl-2,8-nonadïen-9-benzol.



Dessen Darstellung wurde auf analoge Weise wie bei seinen Homologen durchgeführt, indem man 40 g Karbinol mit 46 g Phosphortribromid während $3^1/_2$ Stunden im Ölbad einer Temperatur von 100° aussetzt. Aus dem hieraus resultierenden dickflüssigen und rötlichen Bromid wird mittels Natriumalkohol, das aus 11 g Natrium und 200 ccm Alkohol hergestellt ist, nach $3^1/_2$ stündigem gelindem Erhitzen quantitativ Bromwasserstoff abgespalten. Für den wie früher isolierten Kohlenwasserstoff ergibt sich bei wiederholter Destillation bei etwas Vor- und Nachlauf der Siedepunkt bei 159—160° unter 9 mm Druck.

Das 2,6-Dimethyl-2,8-nonadïen-9-benzol ist ein mäßig dünnflüssiges, wasserklares, stark lichtbrechendes und geruchloses Öl, welches mit Ausnahme von Alkohol in den gewöhnlichen organischen Solventien sich leicht löst.

Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie oder 20 g an reinem Kohlenwasserstoff.

Wie schon bei der Darstellung des Karbinols angegeben, ist die Ausbeute desselben sehr schlecht, weil in der Hauptreaktion ein zweites Karbinol entsteht. Begreiflicherweise war daher der Kohlenwasserstoff sehr schwer zugänglich, und seine Reinfraktionierung war sehr mühsam.

Analyse.

Substanz · 0,1574 g; $CO_2 = 0{,}5154$ g; $H_2O = 0{,}1506$ g.

Berechnet für $C_{17}H_{24}$:	Gefunden für:
C = 89,40%	C = 89,31%
H = 10,60%	H = 10,69%.

Physikalische Bestimmungen.

$$d_4^{20} = 0{,}8894.$$

Polarisation.

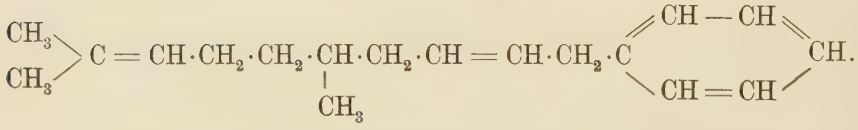
$$\alpha_D = -2{,}96;\ [\alpha]_D^{20} = -3{,}33;\ [M]_D^{20} = -7{,}60.$$

In folgender Tabelle sind 3 Refraktionsbestimmungen niedergelegt, in welchen 3 verschiedene Proben des Kohlenwasserstoffes, die jedesmal neu dargestellt worden waren, untersucht sind. Ihre Werte variieren nur unwesentlich.

Refraktion.

n	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
	76,16	75,66	77,32	78,31	1,66	2,65	Berechnet
I. $n_D = 1{,}517\,70$ $n_\alpha = 1{,}513\,60$ $n_\beta = 1{,}529\,60$	77,71	77,15	79,21	—	2,06	—	Gefunden
II. $n_D = 1{,}517\,60$ $n_\alpha = 1{,}513\,35$ $n_\beta = 1{,}529\,42$	77,70	77,17	79,19	—	2,02	—	Gefunden
III. $n_\alpha = 1{,}513\,26$ $n_\beta = 1{,}529\,15$ $n_\gamma = 1{,}539\,64$	—	77,15	79,15	80,46(?)	2,00	3,31	Gefunden
					Differenz		
	1,54	1,50	1,86	2,19	0,36	0,66	M E
	0,67	0,65	0,81	0,95	21,7%	25%	Σ E

16. 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen-10-benzol.



Bei dem portionenweisen Zugeben von 45 g Phosphortribromid zu 40 g Karbinol tritt keine sehr starke Erwärmung mehr ein. Auch im Ölbad, das mit einem Thermoregulator konstant auf 100° gehalten wird, scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch nur langsam phosphorige Säure als gelbe Masse aus, so daß die Reaktion erst nach $5^1/_2$ stündigem Erwärmen als beendigt an-

zusehen ist. Die weiteren Operationen zur Isolierung des Bromids sind die üblichen.

Zur Bromwasserstoffabspaltung wird das in quantitativer Ausbeute erhaltene Rohprodukt, welches als ein stark dickflüssiges, rötliches Öl gewonnen wird, mit dem aus 11 g Natrium und dem dazu unbedingt notwendigen Äthylalkohol hergestellten Natriumalkoholat 3 Stunden auf dem Babotrichter zum gelinden Sieden erhitzt.

Der hieraus erhaltene Kohlenwasserstoff besitzt, unter vermindertem Druck destilliert, den Siedepunkt 163—164° bei 9 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 85—90 % der Theorie oder 31 g an reinem Körper.

Das 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen-10-benzol ist ein mäßig dünnflüssiges, farbloses, stark lichtbrechendes und geruchloses Öl, das sich in Alkohol und Eisessig schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löst.

Analyse.

Substanz = 0,1499 g; CO_2 = 0,4904 g; H_2O = 0,1452 g.

Berechnet für $C_{18}H_{26}$:	Gefunden für:
C = 89,18 %	C = 89,23 %
H = 10,82 %	H = 10,83 %.

Physikalische Bestimmungen.

Polarisation.

1. $d_4^{20} = 0{,}8852$;
2. $d_4^{20} = 0{,}8851$.

α_C	α_D	α_E	α_F
— 4,02	— 5,10	— 6,06	— 7,88
$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
— 4,54	— 5,76	— 6,84	— 8,90
$[M]_C^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[M]_E^{20}$	$[M]_F^{20}$
— 11,00	— 13,95	— 16,57	— 21,55

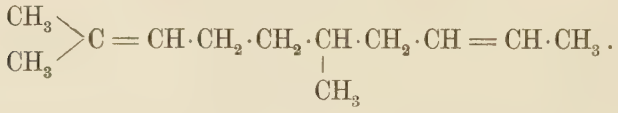
Refraktion.

n	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_D = 1{,}507\,66$	80,78	80,26	82,01	83,028	1,748	2,765	Berechnet
$n_\alpha = 1{,}503\,75$	81,56	80,97	82,86	84,02	1,89	3,04	Gefunden
					Differenz		
$n_\beta = 1{,}517\,68$	0,78	0,71	0,81	0,99	0,14	0,28	ME
$n_\gamma = 1{,}526\,29$	0,32	0,29	0,33	0,40	+ 8,0 %	+ 10,0 %	ΣE

Konstitutionsbestimmungen.

Durch oxydativen Abbau verschiedener in dieser Arbeit beschriebenen Terpenkohlenwasserstoffe konnte deren Konstitution festgestellt werden:

1. 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen.



a) Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Einige Versuche der Oxydation mit oder ohne Lösungsmittel wurden in kleinerem Maßstabe studiert.

1. In Chloroform gelöster Kohlenwasserstoff gibt mit 2—4 %iger Kaliumpermanganatlösung beim Schüttern langsame Oxydation, da das Chloroform in Wasser unlöslich ist.

2. In Aceton suspendierter Kohlenwasserstoff bringt mit 2 % Kaliumpermanganat langsame Oxydation.

3. In Eisessig wird der Kohlenwasserstoff sehr rasch oxydiert.

4. Ohne Lösungsmittel tritt mit 2—4 % Kaliumpermanganat zuerst langsame, dann schneller Oxydation ein.

Letzterer Versuch wurde im größeren ausgeführt, da er die umständliche Entfernung eines Lösungsmittels ersparte.

Da für die im Kohlenwasserstoff vorhandenen 2 $\mathcal{F}$ zur Säureoxydation 8 Atome Sauerstoff notwendig sind, wurden auf

den Kohlenwasserstoff wenig mehr als die berechnete theoretische Menge an Kaliumpermanganat zur Einwirkung gebracht.

20 g des Kohlenwasserstoffes mit etwas Sodalösung in einer 5 Literflasche werden mit 100 g Kaliumpermanganat zuerst in 2 %iger, später in 4 %iger Lösung durch portionenweises Zugeben von 100 bis 200 ccm und Einwerfen von Eisstücken durch Schütteln oxydiert. Die ersten Portionen entfärben sich nach kurzer Zeit, später aber verlangsamt sich die Oxydation immer mehr. Die letzte Zugabe wird nach kurzer Einwirkung mit einigen Tropfen Natriumbisulfitlösung unschädlich gemacht, um eine weitere Aufspaltung der erwarteten Säure zu verhüten. Die Reaktion dauert 9—10 Stunden. Man erwärmt hierauf auf dem Wasserbade etwa $^1/_2$ Stunde, um den Braunstein besser absaugen zu können. Den von der wäßrigen Lösung abgepreßten Braunstein kocht man zweimal mit Wasser, um daran haftende Oxydationsprodukte zu entfernen. Das resultierende saure Filtrat neutralisiert man und dampft es auf ein kleines Volumen ein. Die mit verdünnter Salzsäure freigemachte Säure extrahiert man unter Aussalzen mit Äther und macht die aus dem Ätherauszug gewonnene stark braune und dickölige Säure mit verdünnter Natronlauge genau neutral, um sie durch Fällung als Kupfersalz zu reinigen. Es wurde nämlich vermutet, daß bei der oxydativen Aufspaltung eine alkylierte Adipin- oder Glutarsäure entstanden sei; diese Körper aber geben charakteristische Kupfersalze.

1. Kupferacetat und Natriumsalz der Säure in kalter Lösung gibt langsam eine Fällung.

2. Kupferacetat und Na-Salz in heißer Lösung fällt schneller die Säure aus.

3. Kupfersulfat und Na-Salz in kalter Lösung bewirkten einen sofortigen Niederschlag des Kupfersalzes.

Sämtliche Fällungsproben sind hellgrün und voluminös.

Der mit Kupfersulfat erhaltene, in Wasser schwer lösliche Niederschlag wird mit kaltem und heißem Wasser gewaschen, darauf das Kupfersalz mit Mineralsäure zersetzt und unter Zusatz von Ammoniumsulfat ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt ein braunes, fast unbewegliches Öl, das man

mit β-Methyladipinsäure animpfte, evakuierte und zum Auskristallisieren in den Eisschrank stellte. Auch nach mehreren Tagen hatten sich noch keine Kristalle ausgeschieden.

Bei später mit Kupfersulfat vorgenommenen Füllungen der β-Methyladipinsäure, die man durch Ozonoxydation erhalten hatte, zeigte es sich, daß wegen einer bei der Aufspaltung des Kohlenwasserstoffes sich bildenden Ketosäure und wegen des Auftretens einer Menge stark harzartiger Produkte, die ebenfalls mit Kupfersulfat reagieren, diese Art der Reinigung unvorteilhaft ist, während durch eine Destillation unter vermindertem Druck beide Verunreinigungen entfernt und die so erhaltene β-Methyladipinsäure durch ihr Kupfersalz gereinigt werden kann.

Eine zweite Probe von 20 g Kohlenwasserstoff wurde auf die gleiche Weise wie früher mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung oxydiert, und das hieraus resultierende, stark eingeengte saure Filtrat in einem schon früher in unserem Laboratorium konstruierten Extraktionsapparat unter Zusatz von Kochsalz ausgeäthert. Das von Äther befreite gelbliche Öl wird zur Entfernung der sich bei der Aufspaltung gebildeten Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, evakuiert und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Da sich jedoch keine Kristalle ausschieden, wurde das gelbe, schwer bewegliche Öl im Luftbad unter vermindertem Druck einer Destillation unterworfen, welche einen unregelmäßigen Übergang zwischen 167—197° bei 12,5 mm und viel Harz lieferte. Da auch nach dieser Reinigung keine Kristallisation erfolgte, sah man das Öl als ein Aldehyd- oder Ketosäuregemisch an. Man versuchte deshalb, durch Bildung von Semicarbazonsäuren zu positiven Resultaten zu gelangen.

Isolierung einer Semicarbazonsäure vom Schmelzpunkt 199°.

Zu diesem Zwecke löst man die zwischen 167—197° bei 12,5 mm Druck erhaltene Fraktion in Soda auf, filtriert von Schmieren ab und versetzt mit Semicarbazidchlorhydrat und

Soda. Nach 24stündigem Stehen säuert man an, wobei nur ein wenig sehr dickes, weißliches Öl sich abscheidet, welches aber, allmählich in feste Form übergehend, einen weißen, kristallinischen Niederschlag bildet, der, in Alkohol sich lösend, aus diesem umkristallisiert, ein feines weißes kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 199° liefert. Wegen der zu geringen Ausbeute konnte diese Semicarbazonsäure nicht identifiziert werden.

b) Oxydation mit Chromsäure.

12 g Kohlenwasserstoff werden mit 28 g Chromsäure in Eisessig beim Erwärmen auf dem Wasserbade stark oxydiert. Die Lösung färbt sich bald dunkelgrün. Nach 2stündigem Erwärmen destilliert man im Vakuum den Eisessig langsam ab, bis die Masse zusammensinntert. Die in dem halbfesten Produkt noch spurenweise enthaltene Essigsäure treibt man durch Behandeln mit Wasserdampf über.

Zur Fällung des Chromes aus der wäßrigen Lösung wird ein kleiner Versuch mit Ammoniak angesetzt. Da jedoch das Chrom sich auch nach längerem Kochen in unvorteilhafter schlammiger Masse sich abscheidet, wurde die Hauptmenge mit Natriumkarbonat und viel Wasser in einer Porzellanschale stark gekocht, bis das Chrom, das sich zuerst in gelatinöser Masse ausscheidet, einen festen, mehr kompakten Niederschlag bildet. Man saugt vom Niederschlag ab und wäscht mit heißem Wasser nach.

Als man versuchte, aus der stark eingedampften wäßrigen Lösung ein Kupfersalz zu fällen, erhielt man einen grünblauen, stark harzigen Niederschlag. Wahrscheinlich war durch das Erwärmen bei der Oxydation fast vollständige Verharzung eingetreten.

c) Ozonoxydation.

1. 10 g Kohlenwasserstoff werden in der $2^1/_2$fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit einem 6—8%igen Ozonstrom ozonisiert. Nach 10 Stunden tritt mit Brom keine Entfärbung mehr ein, und die Reaktion ist beendet.

Da Schobel[1]) bei seinen Arbeiten mit Ozon ohne jede Gefahr vom Lösungsmittel abdestillieren konnte, wurde dies auch hier vorsichtig im Vakuum durchzuführen gesucht. In dem Kühler und in der Vorlage setzten sich dabei eine Unmenge weißer, nadelförmiger, kompakter und flächenreicher Kristalle von Acetonsuperoxyd fest. Jedoch plötzlich explodierte der Rundkolben unter Feuer- und starker Rauchentwicklung mit heftigem Knall.

Darnach sind die sich bildenden Ozonide, Körper von explosivem Charakter und undestillierbar.

2. 10 g Kohlenwasserstoff und Tetrakohlenstoff als Lösungsmittel werden innerhalb 10 Stunden ozonisiert und darauf mit der 2fachen Menge Wasser das Ozonid auf dem Wasserbade verkocht, wobei starke Sauerstoffentwicklung eintritt und die zuerst trübe Lösung sich vollständig klärt. Das stark saure Gemisch wird mit Natronlauge und Phenolphthaleïn neutralisiert und der Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf übergetrieben. Die zurükbleibende wäßrige Lösung wird von darauf schwimmendem Harz durch Ätherextraktion befreit. Die soweit als möglich eingeengte neutrale Lösung säuert man alsdann mit Salzsäure an und extrahiert öfter unter Zusatz von Kochsalz mit Äther. Den erhaltenen Ätherauszug trocknet man über geglühtem Magnesiumsulfat. Das hieraus gewonnene dicklichbraune Öl unter vermindertem Druck im Luftbad destilliert gibt einen unregelmäßigen Übergang zwischen 175—195° bei 9 mm als gelblichbraunes Öl, das man, da eine Probe mit Fehling'scher Lösung reagierte, für ein Aldehyd- oder Ketosäuregemisch hielt.

Isolierung der β-Methyladipinsäure.

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Die ganze Menge des Öles wird deshalb zur vollständigen Säureoxydation mit 2% Kaliumpermanganatlösung bei starker

[1]) Schobel, Diss. 1912.

Eiskühlung behandelt. Nach Zugabe von 150 ccm Kaliumpermanganat in kleinen Portionen verschwindet die rote Farbe erst nach 1—2 Stunden. Man trennt wie üblich vom Braunstein und erhält auf analoge Weise wie früher ein gelbliches, fast unbewegliches Öl, das in den Eisschrank gestellt auch nach Wochen keine Säurekristalle abschied. Eine Destillation lieferte neben etwas Vorlauf und viel Harz eine minimale Menge eines Körpers von 195—213° bei 11 mm Druck, der alsbald in weißen Flöckchen fest wurde und, aus gleichen Teilen Benzol und Gasolin umkristallisiert, schöne glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 85—86° ergab, der mit dem Schmelzpunkt der β-Methyladipinsäure identisch ist.

3. 10 g Kohlenwasserstoff mit dem doppelten Volumen Eisessig werden während 9 Stunden einem 6—8 % Ozonstrom ausgesetzt, bis die Bromprobe die Ozonisierung feststellt. Gleich bei Beginn der Ozoneinwirkung bilden sich weiße Dämpfe, die gegen Schluß der Oxydation verschwinden. Man verdünnt hierauf mit dem gleichen Volumen Wasser, verkocht das Ozonid, wobei starke Sauerstoffentwicklung beobachtet wird, während 3 Stunden auf dem Wasserbade und treibt die wasserflüchtigen Teile mit Wasserdampf über.

I. Mit Wasserdampf flüchtig sind Essigsäure und Aldehyde, die man aussalzt, und mit Äther extrahiert.

II. Mit Wasserdampf nicht flüchtig sind gebildete Aldehydsäuren, Ketosäuren und Säuren, welche wie üblich aus der wäßrigen Lösung isoliert werden. Auf solche Weise wurden 50 g Kohlenwasserstoff ozonisiert und behandelt.

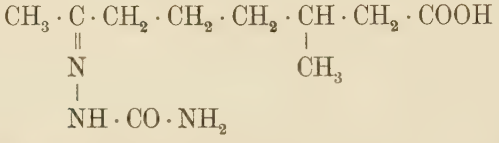
Untersuchung der bei der Zersetzung der Ozonide erhaltenen, nicht wasserdampfflüchtigen Teile.

Die auf die eben beschriebene Art erhaltenen stark harzartigen Öle werden im Luftbad einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Es resultieren nach Entfernung von Essigsäure folgende Fraktionen:

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Bemerkungen
10 mm	200 | 220	168 | 190	I unregelmäßiger Übergang, der zwischen 180 und 183° etwas konstant ist Ausbeute: 6,8 g
10 mm	220 | 245	195 | 209	II sehr ruhiger Übergang Ausbeute: 4,5 g
10 mm	245 | 280	209 | 220	III wenig fest werdender Übergang Ausbeute: 3 g

Rückstand: viel Harz.

Isolierung des Semikarbazons der β-Methyl-ε-azetylkapronsäure.



Die Fraktion I von 168—190° löst man in Soda auf, äthert vom Harz ab und filtriert. Hierauf versetzt man mit 5 g Semikarbazidchlorhydrat und etwas Soda, läßt 24 Stunden stehen und fällt mit verdünnter Salzsäure das Semikarbazon als weißlich gelbes, sehr dickes Öl aus. Die saure Lösung gießt man ab und läßt unter Eiskühlung und öfter erfolgter Erneuerung des Wassers einige Tage stehen. Das immer noch ölige Produkt scheidet darauf nach der Behandlung mit warmem Methylalkohol beim Stehen schöne Kristalle ab, die, nochmals in Methylalkohol gelöst und mit so viel Wasser versetzt, bis die Abscheidung von Kristallen beginnt, schöne weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 135° bilden. Zum Umkristallisieren der schon fast reinen Substanz benützt man am besten Wasser, worin sie in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich ist.

Analyse des Semikarbazons.

0,1487 g Substanz gaben 24,3 ccm N bei 18° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{19}N_3O_3$:	Gefunden für:
N = 18,34 %	N = 18,31 %.

Substanz = 0,1850 g; CO_2 = 0,3550 g; H_2O = 0,1428 g.

Berechnet für $C_{10}H_{19}N_3O_3$:	Gefunden für:
C = 52,36 %	C = 52,33 %
H = 8,35 %	H = 8,63 %.

Sowohl der Stickstoff als auch der Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt für die Analyse des Semikarbazons der bis jetzt unbekannten β-Methyl-ε-azetylkapronsäure. Zur Isolierung der Ketosäure selbst aus dem Semikarbazon reichte leider das Material nicht.

Isolierung der β-Methyladipinsäure.

$$COOH \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2 \cdot CH}} \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Die innerhalb der Fraktion von 209—213° gebildete feste Säure wird auf Ton gestrichen und das getrocknete Produkt mehrmals aus gleichen Teilen Benzol und Gasolin umkristallisiert, wobei man die β-Methyladipinsäure in schönen glänzenden, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 85—86° erhält. Den gleichen Schmelzpunkt zeigt die von Schobel[2]) nach der von Neresheimer[3]) angegebenen Methode aus Pulegon dargestellte β-Methyladipinsäure. Der Mischschmelzpunkt der beiden Präparate liegt bei 84—86°. Es folgt hieraus, daß beide Säuren identisch sind.

Die Fraktion II zwischen 195—209°, welche man in der Hauptmenge als β-Methyladipinsäure ansah, neutralisiert man mit Natronlauge genau und fällt mit Kupfersulfat das schmierige Kupfersalz aus. Den auf Ton abgepreßten Niederschlag zersetzt

[2]) Schobel, Diss. Basel 1912.

[3]) Neresheimer, Diss. Kiel.

man mit Salzsäure und äthert aus. Den Ätherauszug kocht man mit Tierkohle und Wasser, filtriert und dunstet auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen ein. Hierauf in den Exsikkator gestellt und mit β-Methyladipinsäure angeimpft, kristallisiert erst nach mehreren Tagen etwa $^1/_3$ an Säure aus, während der Rest auch nach längerer Zeit ölig bleibt.

Eine gleiche Menge von 50 g Kohlenwasserstoff auf analoge Weise dargestellt, liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck folgendes Bild:

I. eine zwischen 160—170° bei 10 mm liegende Fraktion von 7 g;

II. eine solche zwischen 170—200° von 4 g;

III. eine solche zwischen 200—220° von 3 g.

Die Fraktion von 160—170° wird in Soda gelöst und mit 3,5 g Semikarbazidchlorhydrat versetzt. Aus der fast farblosen Lösung fällt durch vorsichtiges Ansäuern eine rein weiße teigige Masse aus, die mit frischem Wasser durchgerührt, darauf in warmem Alkohol aufgenommen, beim Erkalten zu einem Brei weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 135° erstarrt.

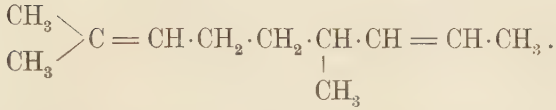
Die Fraktion von 170—200° wird mit 2 g Semikarbazidchlorhydrat auf analoge Weise behandelt. Sie liefert beim Ansäuern sofort feste Kristalle, welche am besten aus Wasser umkristallisiert, ebenfalls das Semikarbazon der β-Methyl-ε-azetylkapronsäure bei langsamer Erwärmung mit dem Schmelzpunkt 136° gibt.

Es folgt hieraus, daß die Fraktionen I und II auf das Semikarbazon dieser Säure zu verarbeiten sind.

Der hochsiedende Teil bei 200—220°, der zum größten Teil aus fester Säure besteht, wird auf Ton gestrichen und auf das Kupfersalz verarbeitet. Die daraus gewonnene Säure schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Gasolin bei 79—83°. Diesen niedrigen Schmelzpunkt führte man auf das Vorhandensein von Spuren der α-Methylglutarsäure in der β-Methyladipinsäure zurück.

Die wasserdampfflüchtigen Anteile, die man durch Aussalzen und Ausäthern zu gewinnen sucht, stellen so kleine Mengen vor, daß ihre Verarbeitung unmöglich war.

2. 2,6-Dimethyl-2,7-monadïen.



Bei der Aufspaltung dieses Kohlenwasserstoffes wurde analog gearbeitet wie bei dem 2,6-Dimethyl-2,8-decadiën.

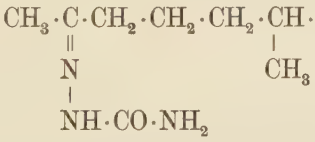
10 g Kohlenwasserstoff waren in 5—6 Stunden ozonisiert. In Wasser gegossen bildet das Ozonid eine milchige Trübung, welche nach 2—3 stündigem Verkochen auf dem Wasserbad unter starker Sauerstoffentwicklung vollständig verschwindet. Im ganzen wurden 50 g Kohlenwasserstoff angewendet.

Eine unter vermindertem Druck vorgenommene Destillation des nicht mit Wasserdampf flüchtigen Anteiles, durch Ausäthern wie oben gewonnen, bildet ein stark dunkel gefärbtes, harziges Öl und liefert im wesentlichen folgende 2 Fraktionen.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Bemerkungen
9 mm	247 – 260	170 – 190	weniger dickflüssiger und zeitweise schöner Übergang Ausbeute: 7 g
9 mm	260 – 280	194 – 220	stark dickflüssige, ruhige Destillation Ausbeute: 3,5 g

Rückstand: viel Harz.

Isolierung des Semikarbazons der α-Methyl-δ-azetylvaleriansäure.



Die Fraktion von 170—190° wird auf die oben beschriebene Weise mit 3 g Semikarbazidchlorhydrat behandelt. Beim starken Ansäuern erhält man eine halbfeste, teigige Masse, die einige Male mit frischem Wasser zur Entfernung von Mineralsäure

durchgeknetet wird. In wenig Methylalkohol heiß gelöst, scheidet sie beim Erkalten einen Brei von Kristallen aus, die

I. aus heißem Wasser umkristallisiert, spitze Nadeln bilden, die bei 125—126° schmelzen,

II. mit Methylalkohol und Wasser umkristallisiert den Schmelzpunkt 129—130° liefern,

III. aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 129°,

IV. aus wenig Alkohol und Wasser den Schmelzpunkt 129 bis 130° besitzen.

Ein Mischschmelzpunkt mit dem reinen Semikarbazon der β-Methyl-ε-azetylkapronsäure ergibt einen Schmelzpunkt bei 115—122°; dieses neue Semikarbazon ist also nicht identisch mit dem vom Schmelzpunkt 135°.

Analyse des Semikarbazons.

I. 0,0919 g Substanz gaben 16,15 ccm N bei 21° und 741 mm Druck.

II. 0,0718 g Substanz gaben 12,6 ccm N bei 21° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{17}O_3N_3$:	Gefunden für:
N = 19,54 %	I. N = 19,41 %;
	II. N = 19,50 %.

Substanz = 0,1326 g; CO_2 = 0,2446 g; H_2O = 0,0951 g.

Berechnet für $C_9H_{17}O_3N_3$:	Gefunden für:
C = 50,20 %	C = 50,31 %
H = 7,96 %	H = 8,02 %.

Die Analysen stimmen für das Semikarbazon der bis jetzt noch unbekannten α-Methyl-δ-azetylvaleriansäure. Auch in diesem Falle reichte das Material leider nicht zur Darstellung der freien Ketosäure.

Isolierung der α-Methylglutarsäure.

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot COOH.$$

Die bei 194—220° übergehende Fraktion, die beim Stehen in der Kälte allmählich fest wird, streicht man auf Ton. Nach

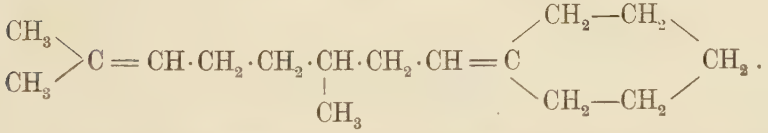
dem Trocknen kristallisiert man einige Male aus Benzol um, wobei man die Säure als harte, durchsichtige, wasserklare und glänzende Kristalle erhält.

Nach dem ersten Umkristallisieren zeigt sie den Schmelzpunkt 77—79°, nach dem zweiten den Schmelzpunkt 78—80°. Mit der von Schobel[4]) dargestellten β-Methyladipinsäure gemischt, liefert sie den Schmelzpunkt 58—64°; sie ist also mit dieser nicht identisch. Dagegen könnte der Körper dem Schmelzpunkt nach α-Methylglutarsäure sein. Wislicenus und Limpach[5]) fanden, daß sie bei 78° schmilzt. Bei der von Schobel gefundenen Säure lag der Schmelzpunkt bei 79°. Es ist zweifellos, daß bei der schwer durchführbaren Reinigung der α-Methylglutarsäure die in dieser Arbeit gefundene Säure mit dem Schmelzpunkt 78—80° rein sein dürfte.

Später wurde zum weiteren Vergleich nach der Methode von Krekeler und Tollens[6]) vollständig reine α-Methylglutarsäure dargestellt. Diese Säure schmolz aus Benzol umkristallisiert bei 78—79°, der Mischschmelzpunkt mit der hier gefundenen Säure lag bei 73—77°. Es ist deshalb anzunehmen, daß der α-Methylglutarsäure noch eine kleine Spur β-Methyladipinsäure beigemengt war. Die doppelte Bindung liegt sonach zu einem kleinen Teil nach der Seite der CH_3-Gruppe hin.[7]) (Siehe Theoretischer Teil.)

Die wasserdampfflüchtigen Teile lohnten nicht der Verarbeitung.

3. 2,6-Dimethyl-2,8-octadiën-8-cyclohexan.



Da der Kohlenwasserstoff sich in Eisessig schwer löst, werden

---

[4]) l. c.

[5]) Ann. 192, 134.

[6]) Ber. 19, 3269.

[7]) Von Herrn Dr. Tomi wurde für mich die α-Methylglutarsäure nach der Methode von Krekeler und Tollens dargestellt. Für seine Liebenswürdigkeit spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus. D. Verf.

10 g desselben in dem $2^1/_2$ fachen Volumen Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung ozonisiert. Nach 8 bis 9 Stunden scheidet sich das gebildete Ozonid gallertartig aus. Man gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, welches das Ozonid schon in der Kälte unter Sauerstoffentwicklung etwas zersetzt. Durch 4stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Verkochung vollständig. Nach dem Übertreiben des Tetrachlorkohlenstoffes und der wasserflüchtigen Teile mit Wasserdampf verblieb eine fast farblose, wäßrige Lösung und am Boden des Rundkolbens ein gelbes, zähes Öl. Man macht mit Natronlauge neutral, wobei sich auch das gelbe, dickliche Öl vollständig klar löst, filtriert und engt auf dem Wasserbade stark ein. Das neue, nach der üblichen Methode daraus gewonnene dicke, stark harzige Öl wird unter vermindertem Druck destilliert.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Bemerkungen
9 mm	138 | 175	115 | 135	I. ein schöner, gelblich gefärbter Übergang. Ausbeute: 5 g
9 mm	190 | 210	145 | 180	II. ein unregelmäßiger Übergang Ausbeute: 6 g
9 mm	212 | 265	185 | 220	III. bei 202—207° lebhafter Übergang. Der größte Teil wird sofort fest. Ausbeute: 8—9 g

Rückstand: viel Harz.

Isolierung der Adipinsäure.

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$

Aus der in der Fraktion III zwischen 185—220° zum größten Teil auskristallisierten Säure wird über Papier das Öl abgesogen, das man mit der Fraktion 145—180° vereinigte. Die so gewonnene Säure wird zuerst auf Ton getrocknet und darauf aus einem Teil Alkohol und 5 Teilen Benzol umkristallisiert. Man

erhält sie daraus in schönen kleinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 147—149°. Aus heißem Wasser nochmals umkristallisiert gruppierten sie sich zu federfahnenartigen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 148—149°.

Analyse.

Substanz = 0,1070 g; CO_2 = 0,1935; H_2O = 0,0651 g.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4$:	Gefunden für:
C = 49,31 %	C = 49,32 %
H = 6,92 %	H = 6,81 %.

Die Analyse beweist, daß Adipinsäure vorliegt, die zur weiteren Charakterisierung nach der Methode von Dieterlé und Stell[8]) in ihr Kupfersalz übergeführt wurde, welches in einen blaugrünen, voluminösen, pulverigen Niederschlag mit 1 Molekül Kristallwasser übergeht, der bei längerem Stehen unter Wasser noch 1 Molekül Wasser aufnimmt und sich dabei in tief blaugefärbte Kriställchen oder in ein hellblaues Kupferpulver verwandelt.

Isolierung eines Semikarbazons vom Schmelzpunkt 199—200°.

Die Fraktion II von 145—180°, mit dem aus der Fraktion 180—220° gewonnenen Öl zusammengebracht, wiegt 9 g. Man versucht, diese Menge mit 6 g Semikarbazidchlorhydrat auf übliche Weise zu einer Semikarbazonsäure zu verarbeiten. Aus der hieraus erhaltenen weichen Harzmasse, die mit Alkohol angerieben wird, kristallisiert erst nach mehreren Tagen eine sehr kleine Menge eines Körpers aus, dessen roher Schmelzpunkt bei ca. 195° liegt. Der Körper, der in kaltem Alkohol schwer, in heißem nicht leicht löslich ist, wird, mit diesem umkristallisiert, in hübschen Nädelchen vom Schmelzpunkt 199—200° erhalten. Leider ist die Ausbeute zu klein, um diese Semikarbazonsäure identifizieren zu können. Wahrscheinlich ist sie mit der schon oben beschriebenen Säure bei der Permanganatoxydation des 2,6-Dimethyl-2,8-decadiens erhaltenen Semikarbazonsäure vom Schmelzpunkt 199° identisch.

[8]) Ber. 39, 2202; 41, 575.

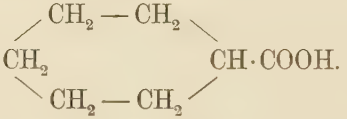
Der wasserdampfflüchtige Teil der Ozonoxydation vom 2,6-Dimethyl-2,8-octadiën-8-zyklohexan.

Wegen der sauren Reaktion des wasserdampfflüchtigen Anteils war es von Interesse, die darin enthaltenen Säuren kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke neutralisierte man das Gemisch der wäßrigen Lösung mit dem Tetrachlorkohlenstoff unter tüchtigem Durchschütteln im Scheidetrichter mit Soda, trennt hierauf vom Tetrachlorkohlenstoff ab und treibt dessen letzte Spuren mit Wasserdampf über. Aus der alkalischen wäßrigen Lösung isoliert man wie gewöhnlich die Säure, welche man als ein gelbes, dickliches Öl erhält. Im Vakuum destilliert, siedet es bei 116 bis 128° unter 9 mm Druck, es ist fast farblos und hat einen Geruch nach Valeriansäure.

Die Ausbeute beträgt etwa 2 g.

Isolierung der Hexahydrobenzoësäure.



Die Fraktion I von 115—135°, der nicht wasserdampfflüchtigen Teile der Ozonoxydation vereinigt man mit der bei dem wasserdampfflüchtigen Anteil gewonnenen Fraktion von 118—128°, macht mit Ammoniak fast alkalisch und sucht zur Charakterisierung der Säure mit Chlorkalzium deren Kalziumsalz zu fällen. Nach einiger Zeit kristallisiert aus der wäßrigen Lösung in vierseitig zugespitzten Prismen ein Kalziumsalz aus, welches man als das der Hexahydrobenzoësäure erkannte.

Bucherer,[9]) der zuerst die Hexahydrobenzoësäure und deren Salze darstellte, fand für aus Wasser umkristallisiertes Salz nach dem Abpressen 5 Moleküle Kristallwasser. Das auf gleiche Weise gereinigte Kalziumsalz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

[9]) Ber. 27, 1231; Ber. 27, 2829 (1894).

Analyse.

0,7354 g Substanz verloren nach dem Trocknen im Toluolbad 0,1713 g H_2O.

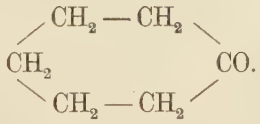
Berechnet aus $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$:	Gefunden für:
$5H_2O = 23{,}44\,\%$	$5H_2O = 23{,}30\,\%$.

0,5613 g wasserfreie Substanz, im Platintiegel einige Male geglüht, lieferten 0,1069 g CaO.

Berechnet aus $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$:	Gefunden für:
$CaO = 19{,}08\,\%$	$CaO = 19{,}04\,\%$.

Die Adipinsäure kam für die Konstitutionsbestimmung des 2,6-Dimethyl-2,8-octadien-8-cyclohexan unerwartet, da nach der wahrscheinlichst angenommenen Konstitutionsformel die Bildung dieser Säure etwas unverständlich war. Eine mögliche Erklärung konnte nur gefunden werden, indem man annahm, daß das intermediär entstandene Keton, und zwar das Cyclohexanon durch Ozon zur Adipinsäure oxydiert wurde. Da jedoch in der Literatur keine Angaben zu finden sind, die besagen, daß beim Behandeln mit Ozon ein zyklisches, gesättigtes Keton zu einer Dikarbonsäure oxydiert werden könne, wurde hier eine solche Ozonisation angesetzt. Bis jetzt wurden Ketone mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat oxydiert. Cyclohexan geht durch Einwirkung eines dieser beiden Oxydationsmittel in Adipinsäure über.

Die Ozonisation des Cyclohexanons.



Zweimal wurden je 10 g Cyclohexanon in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung während 8 Stunden ozonisiert, wobei sich ein Ozonid in großer Menge sowohl als feste, vollständig weiße Masse, die kompakt ist, als auch als Pulver aus der Tetrachlorkohlenstofflösung ausschied, das nur mit Hilfe eines Spatels aus dem Ozongefäß zu entfernen war. Man zersetzte das Ozonid

mit Wasser, wodurch schon in der Kälte lebhafte Sauerstoffentwicklung bewirkt wurde, und erwärmte zur Beschleunigung der Reaktion etwa 2—3 Stunden auf dem Wasserbade, nach welcher Zeit sich eine vollständig farblose Lösung bildete. Das nun stark saure Reaktionsprodukt neutralisierte man mit Natronlauge, trieb mit Wasserdampf den Tetrachlorkohlenstoff über und dampfte die wäßrige Lösung so weit als möglich ein. Nach starkem Ansäuern mit Salzsäure ätherte man etwa zehnmal aus und trocknete den Ätherauszug über geglühtem Magnesiumsulfat.

Als man den Äther zum Teil abdestilliert hatte, fiel plötzlich eine große Menge gelblich-weißer Kristalle aus. Nach vollkommenem Verdunsten des Äthers preßte man die scharf nach niederen Fettsäuern riechenden Kristalle auf Ton.

Trotz gewisser Verluste beim Ausäthern wegen der Leichtlöslichkeit der Säure in Wasser und der Schwerlöslichkeit in Äther betrug die Ausbeute an Rohprodukt 12,5 g.

Man kochte die Säure zur Entfernung von Harzspuren mit Wasser bei Gegenwart von etwas Tierkohle, wobei sie nach nochmaligem Umkristallisieren aus der wäßrigen Lösung in farblosen, kompakten Nadeln erhalten wurde. Ihr Schmelzpunkt bei 148—149° stimmte vollkommen mit dem der reinen Adipinsäure überein, so daß also bei der Ozoneinwirkung auf Cyclohexanon Adipinsäure in guter Ausbeute erhalten wird.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch oxydativen Abbau des 2,6-Dimethyl-2,7-nonadïens (Methylderivat) konnte dessen Konstitution bestimmt werden. Man erhielt: 1. α-Methylglutarsäure und 2. die bis jetzt unbekannte α-Methyl-δ-acetylvaleriansäure, nach welchen die Lage der doppelten Bindung fast ausschließlich in Δ_7 sich befindet.

2. Durch die Spaltung seines Ozonides wurde die Konstitution des 2,6-Dimethyl-2,8-decadïens (Äthylderivat) eindeutig festgelegt. Es resultierten: 1. β-Methyladipinsäure und 2. die bis jetzt unbekannte β-Methyl-ε-acetylcapronsäure, welche die Lage der doppelten Bindung in Δ_8 angeben.

3. Die Ozonidspaltung des 2,6-Dimethyl-2,8(7)-octadïen-8-cyclohexans (Cyclohexylderivat) liefert: 1. Adipinsäure und 2. Hexahydrobenzoësäure, nach welchen die doppelte Bindung in zwei Lagen, in Δ_7 und Δ_8, sich befindet.

4. Die Einwirkung von Ozon auf das Keton Cyclohexanon führte nicht zur Zersplitterung des Moleküles, sondern man erhielt eine einfache Aufsprengung des Moleküles bei der >CO-Gruppe, sodaß eine sehr gute Ausbeute an Adipinsäure resultierte.

5. Mit Hilfe der optischen Methoden konnte die Konstitution folgender Verbindungen bestimmt worden: 1. 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen (Propylderivat), 2. 2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatrïen (Allylderivat), 3. 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol (Phenylderivat), 4. Cyclischer Phenylkörper, 5. 2,6-Dimethyl-2,8-nonadïen-9-benzol (Benzylderivat), 6. 2,6-Dimethyl-2,8,(9)-decadïen-10-benzol (Phenyläthylderivat). Die Polarisationen und Refraktionen zeigten fast ausschließlich die ihnen zukommenden Werte.

6. Entgegen der Mitteilung von Klages und Sautter wurde bei der Synthese des 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-9-benzol (Phenylderivat) noch ein zweiter dem ersten isomerer zyklischer Kohlenwasserstoff gefunden.

7. Bei der Synthese des 2,6-Dimethyl-2-nonen-8-ol-9-benzol (Benzylkarbinol) entstand in der Hauptsache ein zweiter Körper,

bei welchem sich ein zweites Molekul $Mg\begin{<}{Br}{CH_2 \cdot C_6H_5}$ an die doppelte Bindung in Δ_2 anlagerte.

8. Bei sämtlichen Synthesen der Karbinole mittels der Grignard'schen Reaktion aus Citronellal konnte eine Invertierung des Citronellaldehyds zu α-Isopulegol beobachtet werden.

Die Verbesserung der Methode zur Darstellung wurde durchgeführt bei:

1. 2,6-Dimethyl-2-nonen-8-ol,
2. 2,6-Dimethyl-2-decen-8-ol,
3. 2,6-Dimethyl-2-octen-8-ol-8-benzol.

Neu dargestellte und beschriebene Körper.

I. Karbinole.

4. 2,6-Dimethyl-2-undecen-8-ol,
5. 2,6-Dimethyl-2,10-undecadïen-8-ol,
6. 2,6-Dimethyl-2-octen-8-ol-8-cyclohexan,
7. 2,6-Dimethyl-2-nonen-8-ol-9-benzol,
8. Hochsiedendes Benzylderivat,
9. 2,6-Dimethyl-2-decen-8-ol-10-benzol.

II. Kohlenwasserstoffe.

10. 2,6-Dimethyl-2,7-nonadïen,
11. 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen,
12. 2,6-Dimethyl-2,8-undecadïen,
13. 2,6-Dimethyl-2,8,10-undecatrïen,
14. 2,6-Dimethyl-2,8,(7)-octadïen-8-cyclohexan,
15. 2,6-Dimethyl-2,7-octadïen-8-benzol,
16. Zyklisches Phenylderivat,
17. 2,6-Dimethyl-2,8-nonadïen-9-benzol,
18. 2,6-Dimethyl-2,8-decadïen-10-benzol.

III. Säuren.

19. α-Methyl-δ-acetylvaleriansäure,
20. β-Methyl-ε-acetylcapronsäure.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Vita.

Ich, Alphons Otto Jaeger, wurde am 14. Oktober 1886 als Sohn des Justizrates Philipp Jaeger, Kgl. Bayr. Notar, und dessen Ehefrau Scholastika Adolphine Wilhelmine geb Stoecker zu Bergzabern (Regierungsbezirk Pfalz, Bundesstaat Bayern) geboren.

Im Gymnasium Zweibrücken erhielt ich die wissenschaftliche Befähigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst und besuchte noch die Obersekunda genannter Anstalt. Im Herbst 1906 bestand ich die Aufnahmeprüfung in die Oberklasse des Gymnasiums Freiburg, Schweiz, und besuchte diese Schule mit gutem Erfolg.

Winter 1907 wurde ich an der Universität Zürich immatrikuliert und widmete mich zuerst dem Studium der Mathematik, dann speziell dem Studium der Chemie. An genannter Universität legte ich die Examina in Differential-Integralrechnung und Mineralogie ab. Sommer 1911 bezog ich die Universität Basel und begann nach Ablegung des chemischen Verbandsexamens im Winter 1911 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. H. Rupe vorliegende Arbeit, die ich anfangs Sommer 1913 abschloß.

Vom Sommer-Semester 1912 bis Mitte Sommer-Semester 1913 war ich Privatassistent des Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Meine akademischen Lehrer waren in Zürich: Werner, Pfeiffer, Kleiner, Weiler, Burkhardt, Grün, Jantsch, Baudisch und Oswald, in Basel: Rupe, Fichter, Kozak, Bauer, Schmid, Preiswerk und Obermiller. Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich verbindlichsten Dank für die erhaltenen Belehrungen und Anregungen aus.